

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07F 17/02, B01J 31/22, 31/18, C07C 67/303, 209/10, 213/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/14096 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 2000 (16.03.00)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06153 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1999 (21.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 40 279.1 4. September 1998 (04.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REETZ, Manfred, T. [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). GOSBERG, Andreas [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). (74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06153 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1999 (21.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 40 279.1 4. September 1998 (04.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REETZ, Manfred, T. [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). GOSBERG, Andreas [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). (74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06153 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. August 1999 (21.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 40 279.1 4. September 1998 (04.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REETZ, Manfred, T. [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). GOSBERG, Andreas [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). (74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.			
(54) Title: FERROCENI-BASED DIPHOSPHONITES FOR ASYMMETRICAL CATALYSIS (54) Bezeichnung: CHIRALE DIPHOSPHONITE AUF FERROCENBASIS FÜR DIE ASYMMETRISCHE KATALYSE (57) Abstract <p>The present invention relates to novel chiral 1,1' ferrocylene diphosphonites and the synthesis thereof, in addition to complexes of said compounds with metals from groups VIIb, VIIIb and Ib of the periodic table and to the use thereof for enantioselective hydrogenation of olefins, ketones and imines or enantioselective hydroboration and 1,4 addition to activated olefins.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung beinhaltet neue chirale 1,1'-Ferrocenylendiphosphonite und deren Synthese sowie Komplexe dieser Verbindungen mit Metallen der Gruppen VIIb, VIIIb und Ib des Periodensystems sowie deren Verwendung zur enantioselektiven Hydrierung von Olefinen, Ketonen und Iminen oder zur enantioselektiven Hydroborierung und 1,4-Addition an aktivierte Olefine.</p>				

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

BEST AVAILABLE COPY

CHIRALE DIPHOSPHONITE AUF FERROCENBASSIS FÜR DIE ASYMMETRISCHE KATALYSE

Die vorliegende Erfindung beinhaltet neue chirale 1,1'-Ferrocenyl-endiphosphonite und deren Synthese sowie Komplexe dieser Verbindungen mit Metallen der Gruppen VIIb, VIIIb und Ib des Periodensystems sowie deren Verwendung zur enantioselektiven Hydrierung von Olefinen, Ketonen und Iminen.

Die katalytische enantioselektive Synthese hat in den letzten 20 Jahren industriell an Bedeutung gewonnen, so z. B. die Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Hydrierung (B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996; R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1994). Als Katalysatoren werden gewöhnlich Rhodium-, Ruthenium- oder Iridium-Komplexe von optisch aktiven Diphosphanen wie BINAP (R. Noyori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 7932), DuPHOS (M. J. Burk *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9375), BICP (X. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 1799) und BPE (M. J. Burk *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 5142) verwendet. Nachteilig bei diesen Systemen ist der relative hohe präparative Aufwand bei der Darstellung und, ggf., der Antipodentrennung der racemischen Liganden sowie die oftmals unzureichende Enantioselektivität, die bei der Katalyse beobachtet wird. Es ist daher das Ziel der industriellen und akademischen Forschung, neue und besonders leistungsfähige Liganden auf möglichst einfachem Weg herzustellen.

Im Gegensatz zu Diphosphanen wurden chirale Diphosphonite als Liganden in der Katalyse nur in zwei Fällen beschrieben (L. Dahlenburg *et al.*, *J. Organomet. Chem.* 1998, 564, 227 sowie *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 1, 885 und I. E. Nifant'ev *et al.*, *Russ. J. Gen. Chem.* 1995, 65, 682.).

Verwendet wurden im ersten Fall Diphosphonite, die sich von enantiomerenreinem 1,2-Bis(dichlorphosphino)cyclopentan und achiralen einwertigen Alkoholen oder enantiomerenreinem (*R*)-Binaphthol ableiten. Mit solchen Liganden ließen sich in der Rhodium-katalysierten Hydrierung von 2-Acetamidozimtsäure Enantiomerenüberschüsse von max. 78 % im Falle des entsprechenden von Phenol

abgeleiteten Diphosphonits erzielen. Die verwendeten Substrat/Katalysator Verhältnisse waren in allen Fällen extrem niedrig (76:1). Zudem wird auf erhebliche präparative Schwierigkeiten bei der Herstellung der Rhodium-Komplexe dieser Liganden hingewiesen. Beides sind gravierende Nachteile, die einer praktischen Verwendbarkeit entgegenstehen.

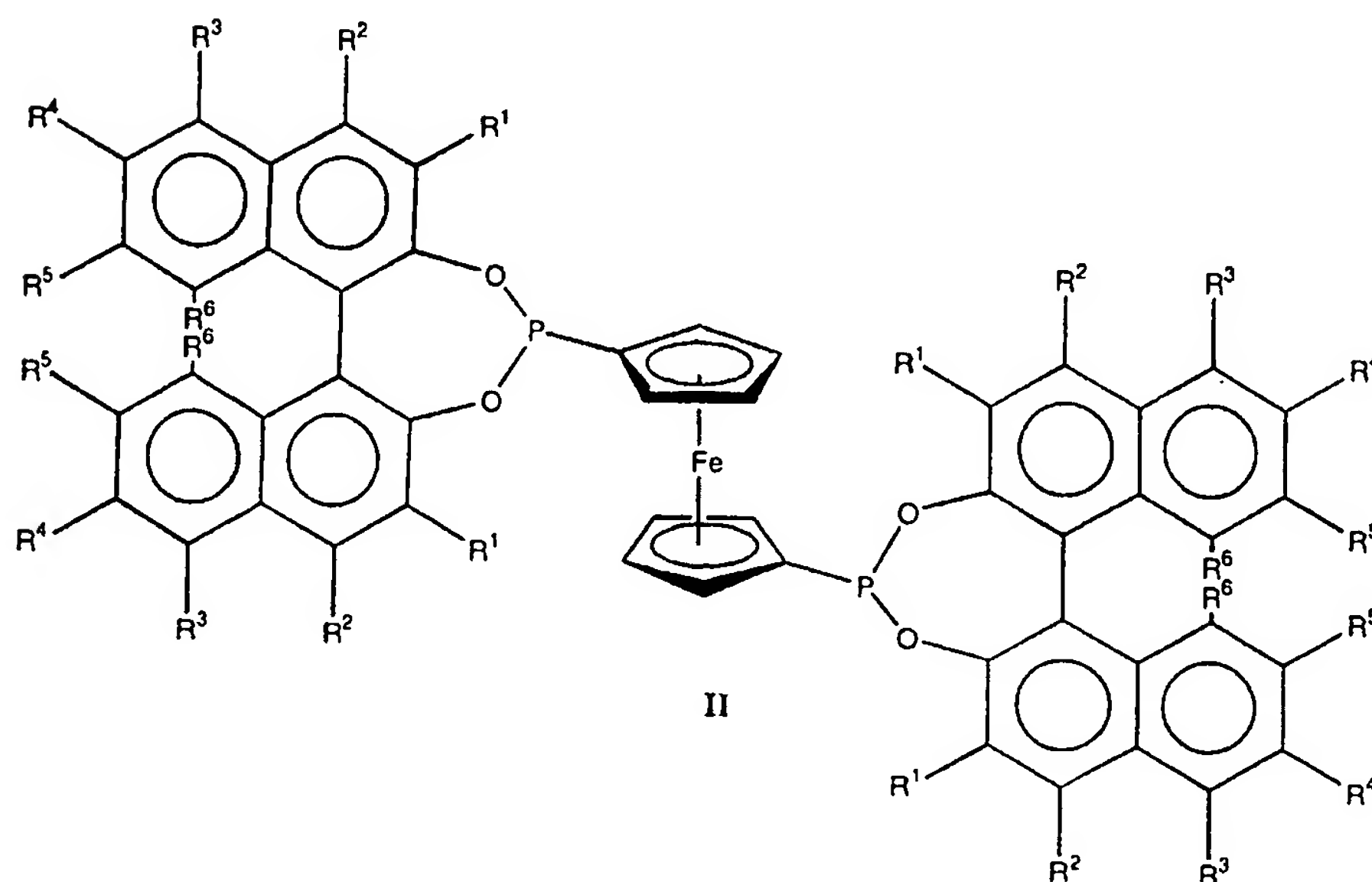
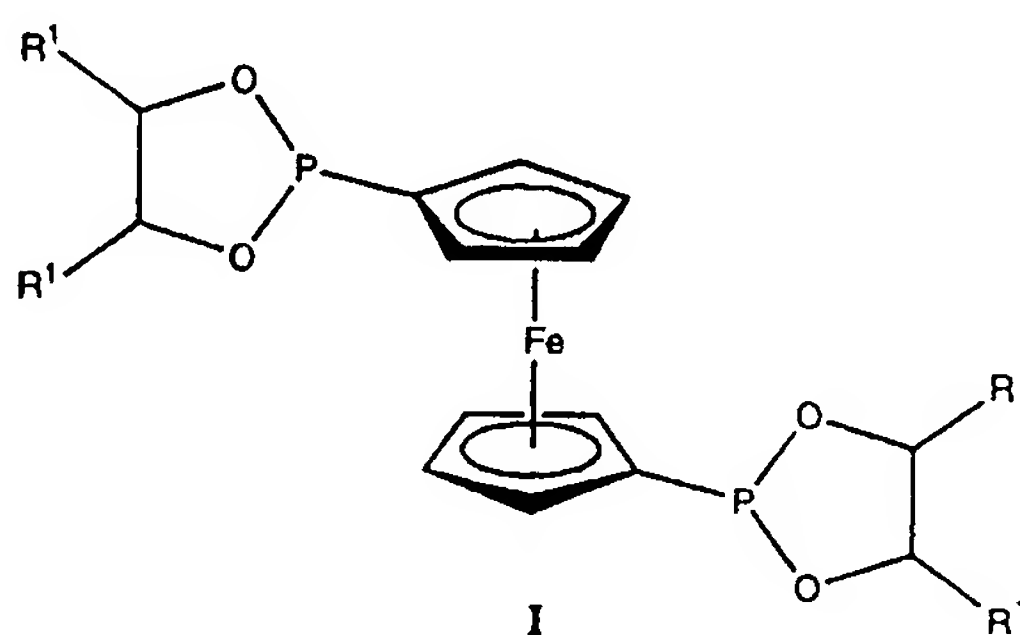
Nifant'ev *et al.* verwendeten Ferrocenylendiphosphonite auf der Basis von geschützten Monosacchariden, genauer C_1 -symmetrischen aliphatischen 1,2-Diolen (2 Beispiele) und 1,3-Diolen sowie C_2 -symmetrischen aliphatischen 1,4-Diolen (je 1 Beispiel). Rhodium-Komplexe dieser Liganden wurden ausgehend von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ als Vorstufe synthetisiert und in der asymmetrischen Hydrosilylierung von Acetophenon eingesetzt. Die höchsten dabei erreichten *ee*-Werte betrugen 32 % bei zudem unzureichender Chemoselektivität, so daß eine kommerzielle Verwendbarkeit auszuschließen ist.

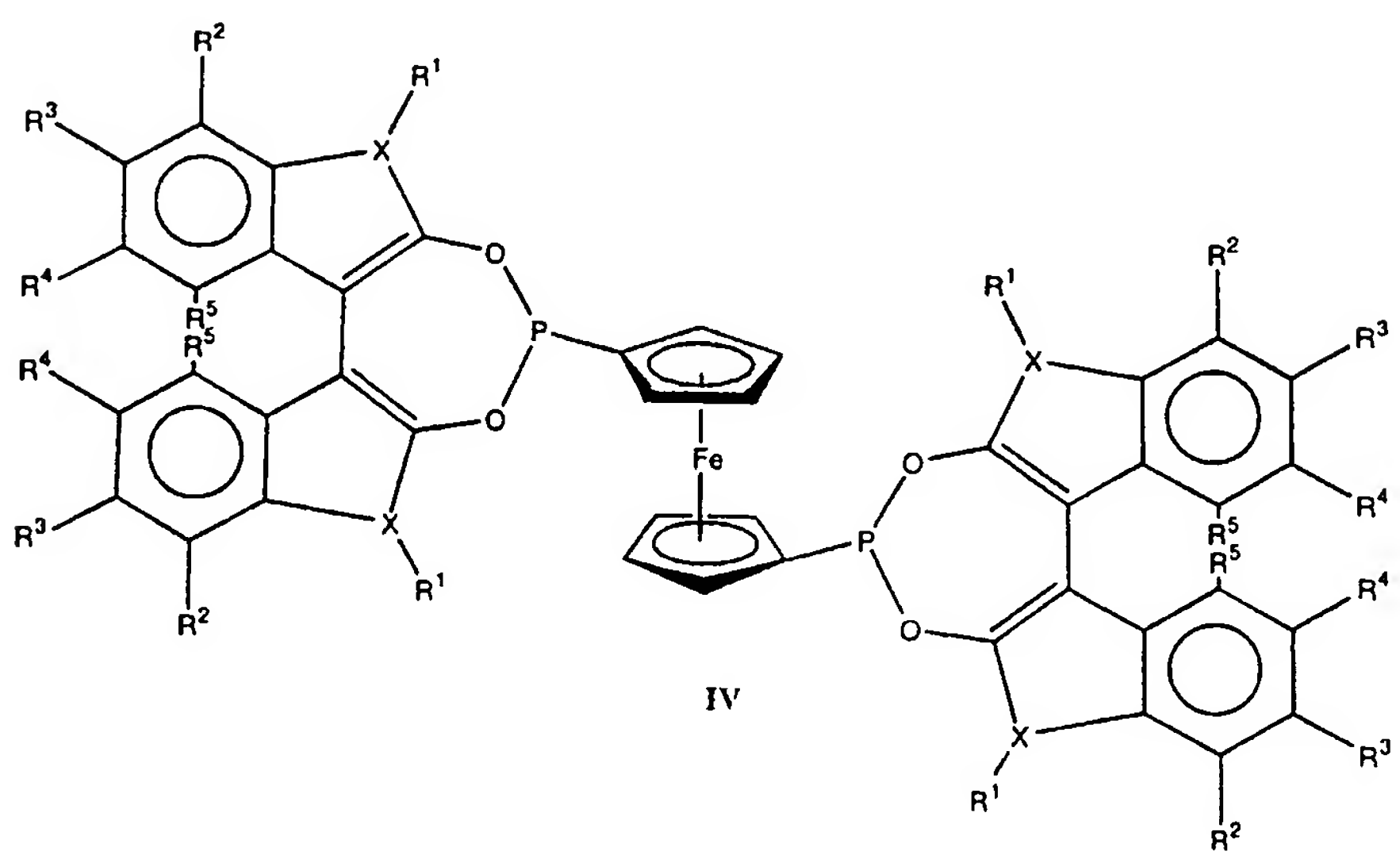
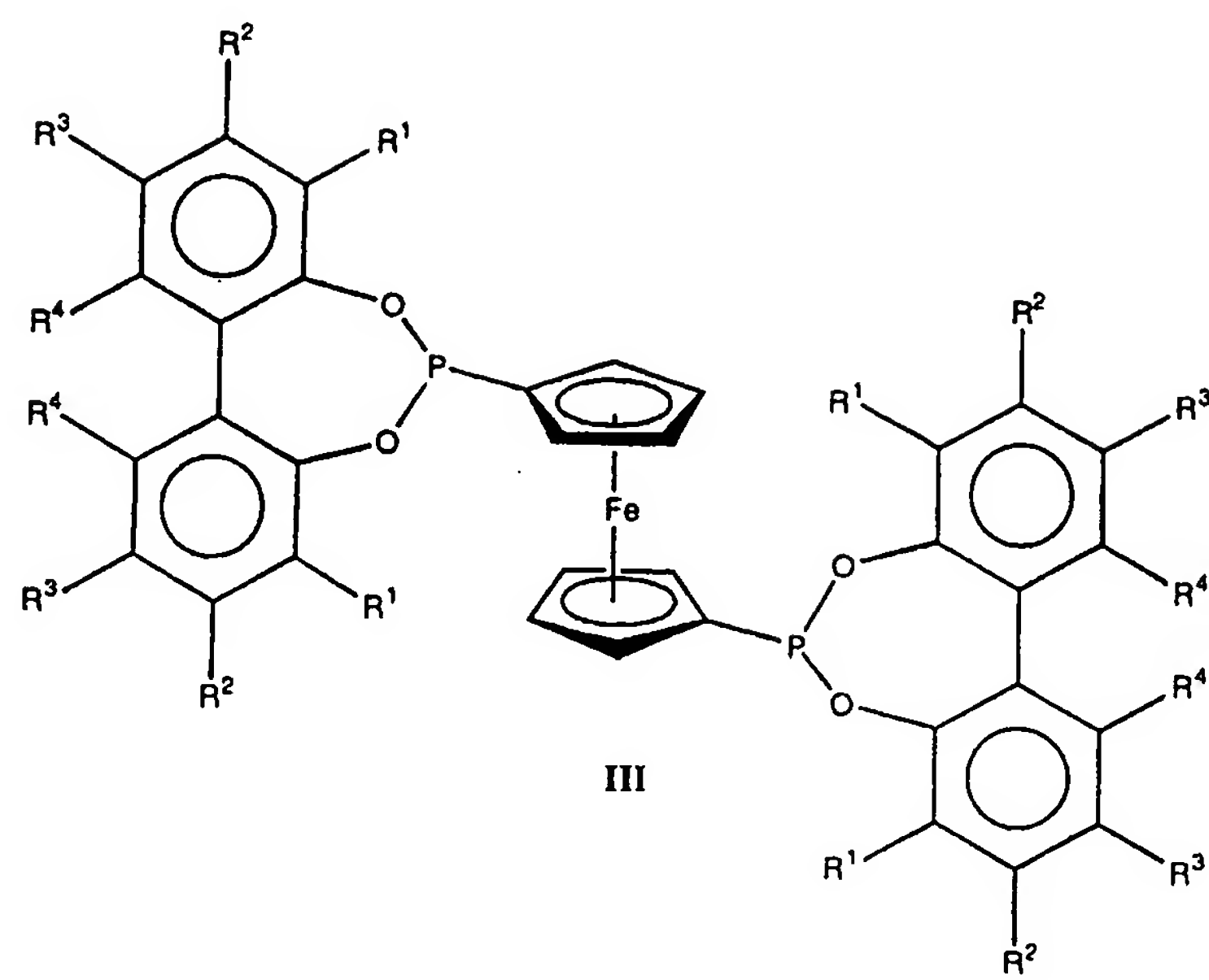
Ferrocenylendiphosphonite stellen jedoch, unseren Ergebnissen zufolge, bei Wahl geeigneter chiraler Dirole als Ausgangsverbindungen, Liganden mit ausgezeichneten Eigenschaften dar. Zudem sind sie sehr leicht und kostengünstig herzustellen. Es zeigte sich dabei, daß als Dirole in erster Linie C_2 -symmetrische aliphatische 1,2-Dirole oder axial chirale aromatische bzw. heteroaromatische Dirole in Frage kommen. Wesentlich für die erfolgreiche Anwendung von Diphosphoniten ist also nicht nur die Wahl des geeigneten Rückgrates (backbone), im vorliegenden Fall Ferrocen, sondern auch die Wahl geeigneter Dirole. Die beiden bisher in der Literatur bekannten Beispiele (s.o.) haben dies unberücksichtigt gelassen, so daß bislang keine praktikablen Ergebnisse erzielt werden konnten. Die vorliegende Erfindung beinhaltet das erste Beispiel für chirale Diphosphonite im allgemeinen, mit dem sich Enantioselektivitäten von mehr als 99 % in der asymmetrischen Katalyse und damit für praktische Anwendungen interessante Selektivitäten erzielen lassen.

Der Grundgedanke der vorliegenden Erfindung beinhaltet chirale C_2 -symmetrische Diphosphonite mit Ferrocen als Rückgrat (*backbone*), die im P/O-Heterocyclus entweder chirale C_2 -symmetrische 1,2-Dirole mit aliphatischem Grundgerüst oder axial chirale aromatische oder heteroaromatische Dirole enthalten sowie deren Synthese. Die Erfindung schließt Metallkomplexe dieser Liganden

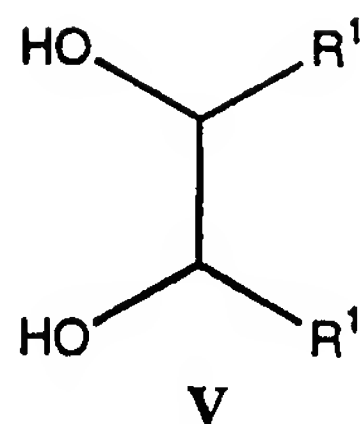
und ihre Verwendung in der asymmetrischen Synthese mit ein. Liganden dieses Typs zeigen in der Hydrierung verschiedener prochiraler Olefine exzellente Enantioselektivitäten, sind jedoch deutlich einfacher und daher kostengünstiger darzustellen als bisher in der Literatur bekannte Systeme, die eine vergleichbar hohe Selektivität aufweisen (z.B. DuPHOS oder PennPHOS; M. J. Burk *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9375 bzw. X. Zhang *et al.*, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203).

Im einzelnen umfaßt die Erfindung 1,1'-Ferrocenylendiphosphonite des Typs I, II, III und IV.





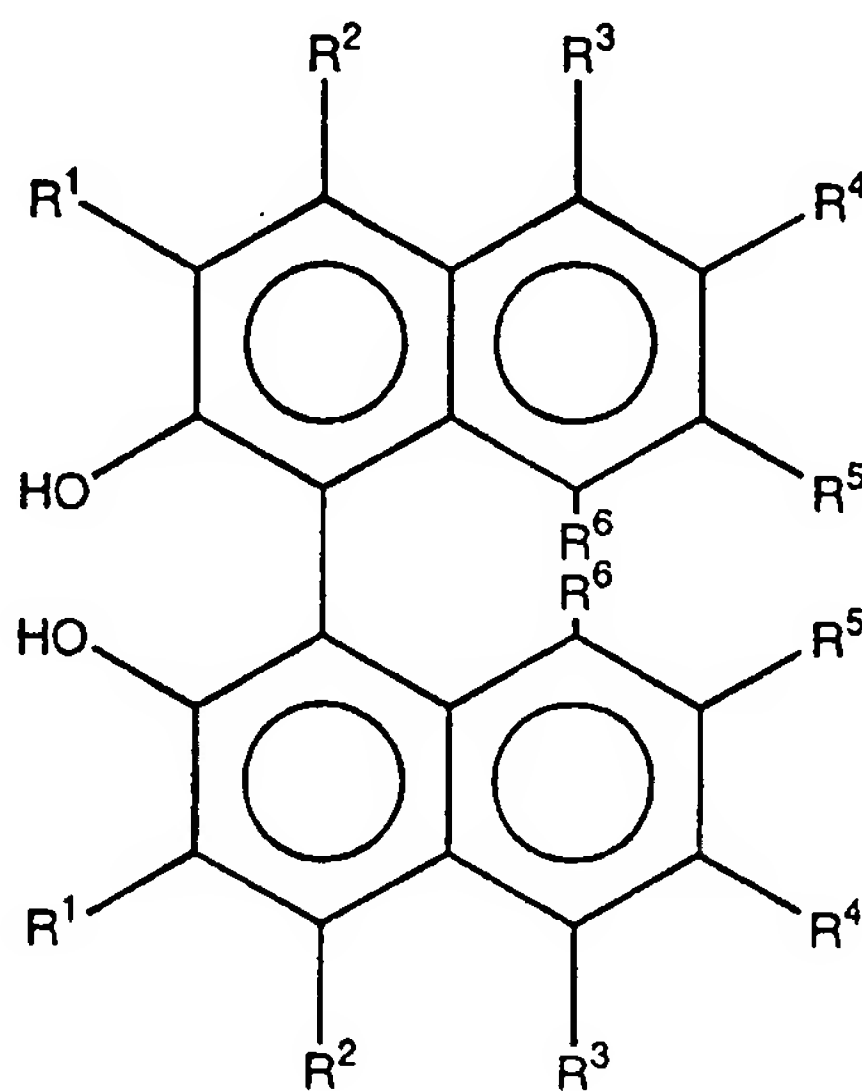
Im Falle der Verbindungsklasse I sind die Bausteine C_2 -symmetrische chirale Diole des Typs V.



Der Rest R^1 kann dabei ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein, der gegebenenfalls funktionalisiert sein kann, wie z. B. im Falle von 1,2-Diol-Einheiten von geschützten Kohlenhydraten oder geschützten Aminoalkoholen. Als Reste kommen auch aromatische oder heteroaromatische Gruppen wie z.B. Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl in Frage, die ihrerseits beliebig funktionalisiert sein können. Schließlich ist es möglich, daß die Reste aus Ester- oder Amidgruppen bestehen, wie z. B. $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}_2i\text{-C}_3\text{H}_7$ bzw. $-\text{CO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, $-\text{CO}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ oder $-\text{CO}[\text{N}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$, wobei die entsprechenden Diole V Weinsäurederivate darstellen.

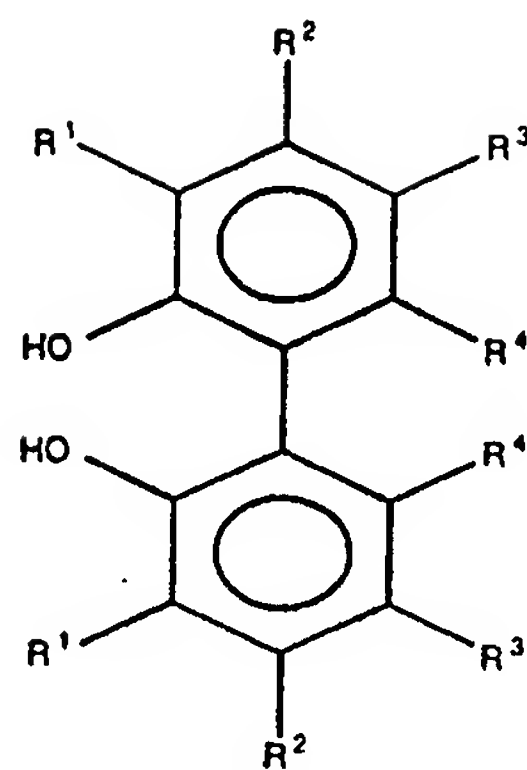
Im Falle der Ligandenklasse II besteht der Sauerstoff-haltige Baustein aus Binaphthol VI, mit Resten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die unabhängig voneinander nachfolgende Gruppen darstellen können: Wasserstoff (H), gesättigte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls auch funktionalisiert und/oder verbrückend (z. B. $R^1 + R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$), aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die auch funktionalisiert und/oder anelliert sein können und somit cyclische Reste darstellen (beispielsweise $R^1 + R^2 = \textit{ortho}$ -Phenylen; entspricht 4,4'-Dihydroxy-5,5'-bis-(phenanthryl)), nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Alkynylgruppen $-\text{C}\equiv\text{CR}$, die auch funktionalisiert sein können, Silylgruppen wie z.B. $-\text{SiMe}_3$, Halogene ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{F}$, $-\text{I}$), Nitro- ($-\text{NO}_2$) oder Nitrilgruppen ($-\text{CN}$) außerdem Ester ($-\text{CO}_2\text{R}$), Amide ($-\text{C}(\text{O})\text{NRR}'$), Amine ($-\text{NRR}'$), Ether ($-\text{OR}$), Sulfide ($-\text{SR}$) und Selenide ($-\text{SeR}$) in denen R und R' Wasserstoff, gesättigte oder nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls auch funktionalisiert, oder aromatische Reste, gegebenenfalls auch funktionalisiert, sind. Insbesondere sind in der vorgestellten Erfindung alle Kombinationen der genannten Reste für R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 einschließlich aller C_1 - und C_2 -symmetrischen

Substitutionsmuster des Binaphtholgrundkörpers enthalten. Ferner können einzelne oder mehrere Kohlenstoffatome des Binaphtholgerüsts durch Heteroatome wie z.B. Stickstoff ersetzt sein. Vorzugsweise dient Binaphthol ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) selbst als Baustein.



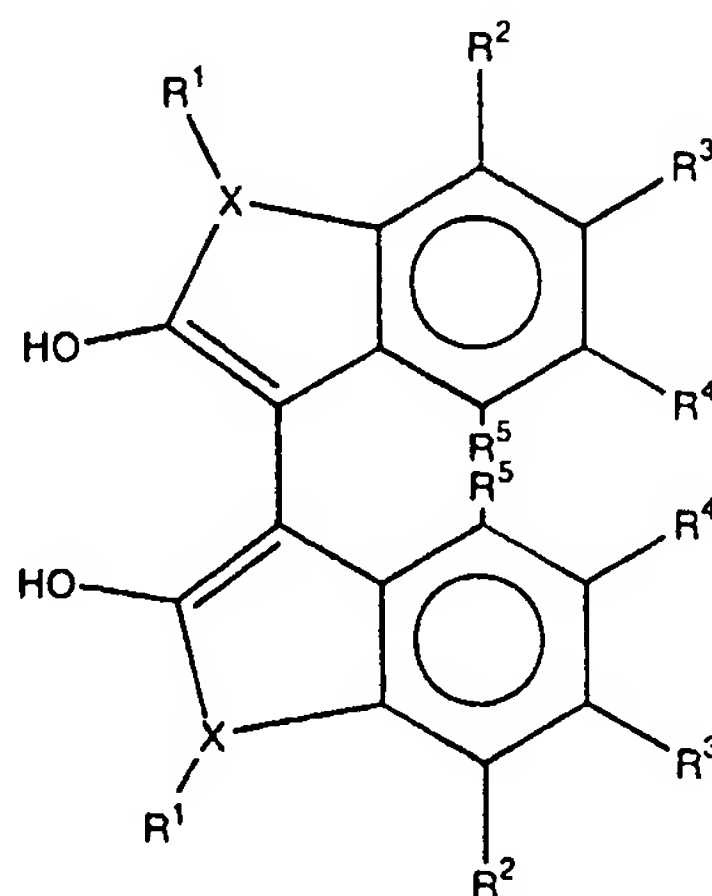
VI

Im Falle der Verbindungsklasse **III** ist der Dihydroxy-Baustein ein funktionalisiertes konfiguratив stabiles Biphenol **VII**. Konfigurative Stabilität hinsichtlich der axialen Chiralität ist dann gewährleistet, wenn $R^4 \neq H$ (E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1994). R^1 bis R^4 weisen hierbei dieselbe Variationsbreite wie die Reste R^1 bis R^6 im Falle der Verbindungsklasse **VI** auf. Vorzugsweise ist jedoch $R^1 = R^2 = H$ und $R^3 + R^4 = -(CH_2)_4-$ (2,2'-Dihydroxy-5,5'-6,6'-7,7'-8,8'-octahydro-1,1'-binaphthyl, D. J. Cram, *et al.*, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 1930).



VII

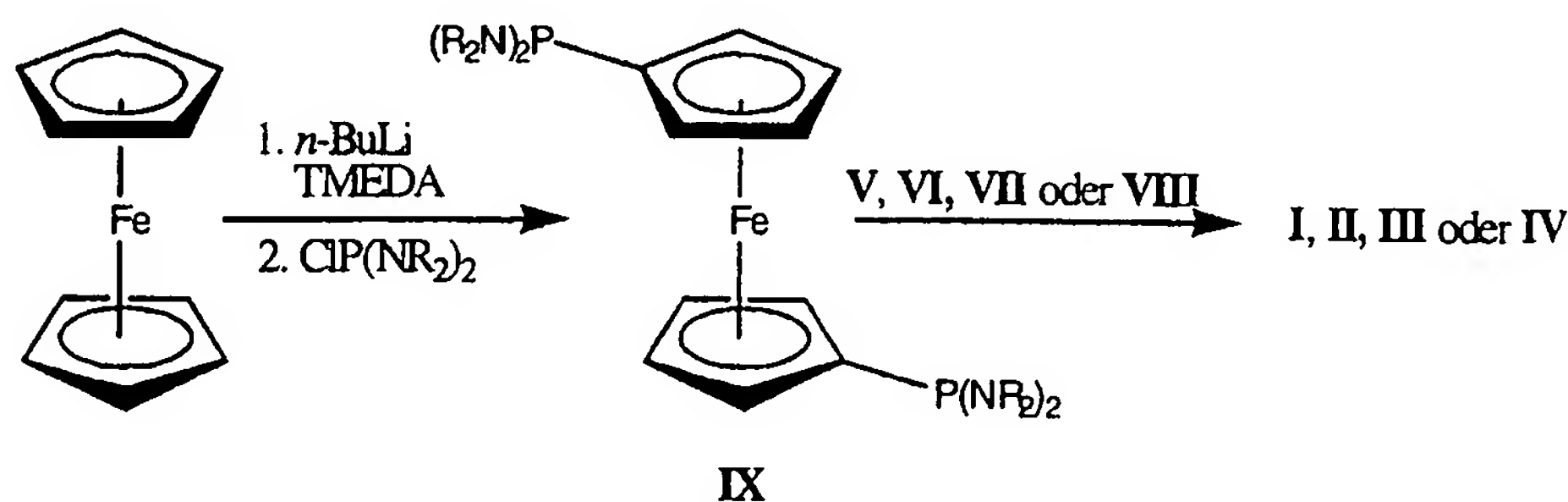
Im Falle der Verbindungsklasse IV ist der Dihydroxy-Baustein ein funktionalisiertes, konfiguratив stabiles heteroaromatisches System VIII, welches sich vom 2,2'-Dihydroxy-3,3'-bis(indolyl) (X = N), 2,2'-Dihydroxy-3,3'-bis(benzo[b]thiophenyl) (X = S) oder 2,2'-Dihydroxy-3,3'-bis(benzo[b]furanyl) (X = O) ableitet. Auch in diesen Fällen weisen die Substituenten dieselbe Variationsbreite auf wie in VI. Der Substituent R¹ entfällt für die Fälle X = O und X = S.



VIII

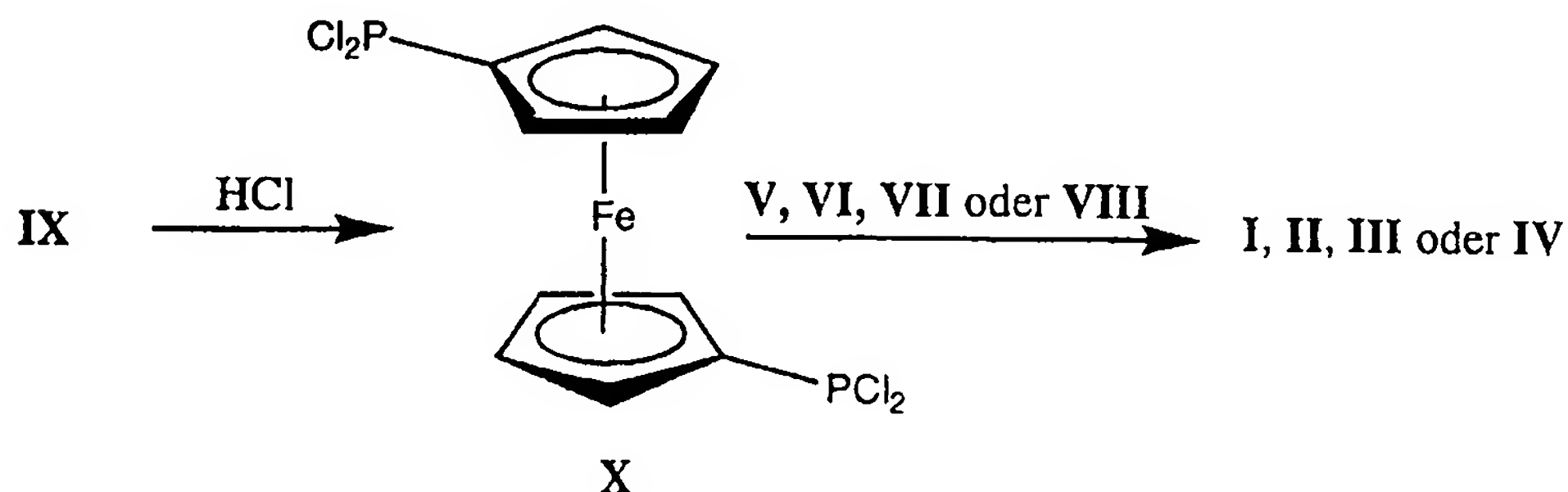
Die vorliegende Erfindung beinhaltet alle stereoisomeren Formen der Diole V, VI, VII und VIII als Bausteine.

Schema 1 zeigt den erfindungsgemäßen Syntheseweg der Liganden auf. In der ersten Stufe wird eine in der Literatur (J. J. Bishop, *et al.*, *J. Organomet. Chem.* 1971, 27, 241) bekannte zweifache Lithiierung von Ferrocen mittels *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) vorgenommen, gefolgt von Phosphorylierung mit Phosphorchloriden wie z.B. $\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ oder $\text{ClP}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ unter Bildung der Verbindungsklasse IX, die im zweiten Schritt mit den Diolen V, VI, VII oder VIII unter Bildung der Liganden I, II, III bzw. IV umgesetzt werden.



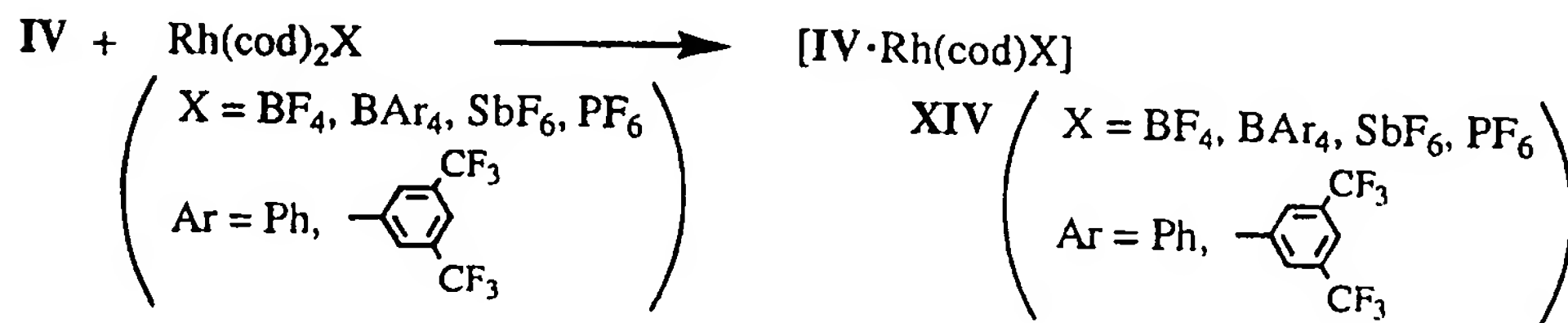
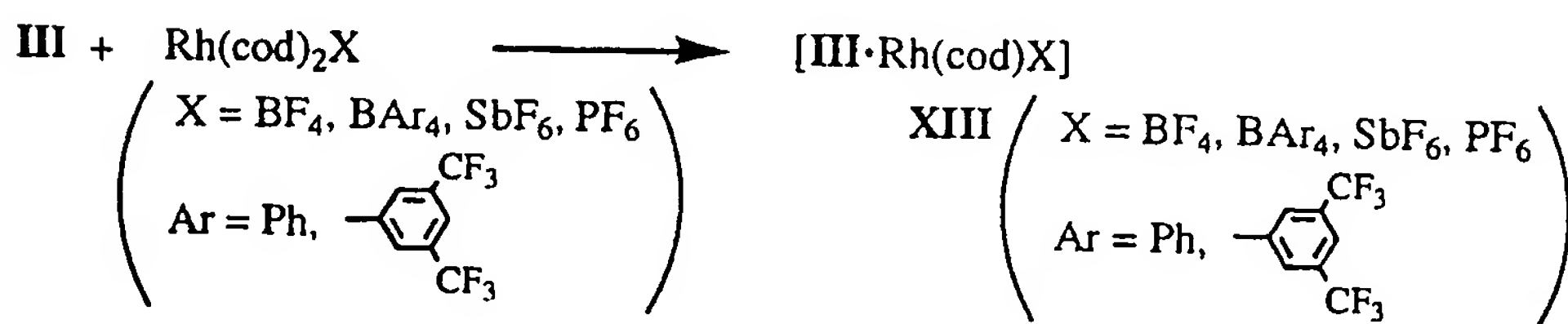
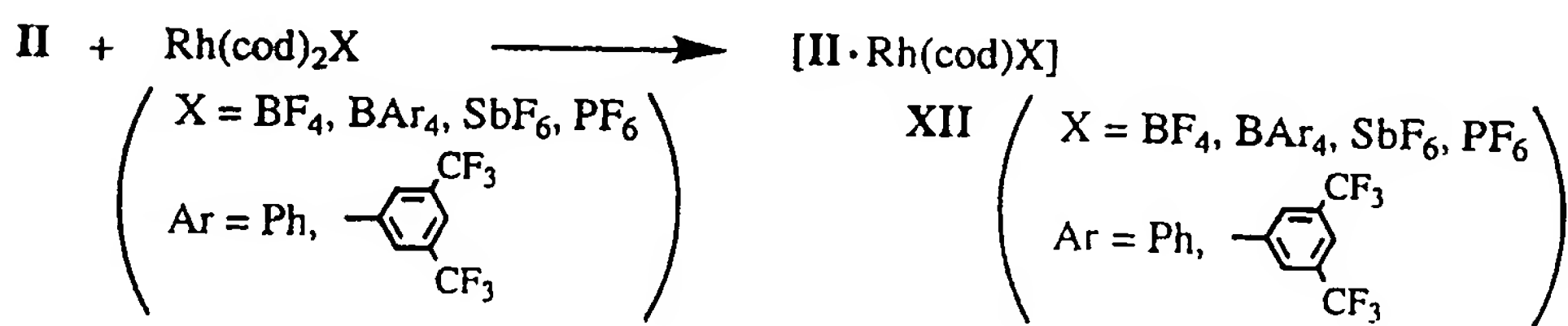
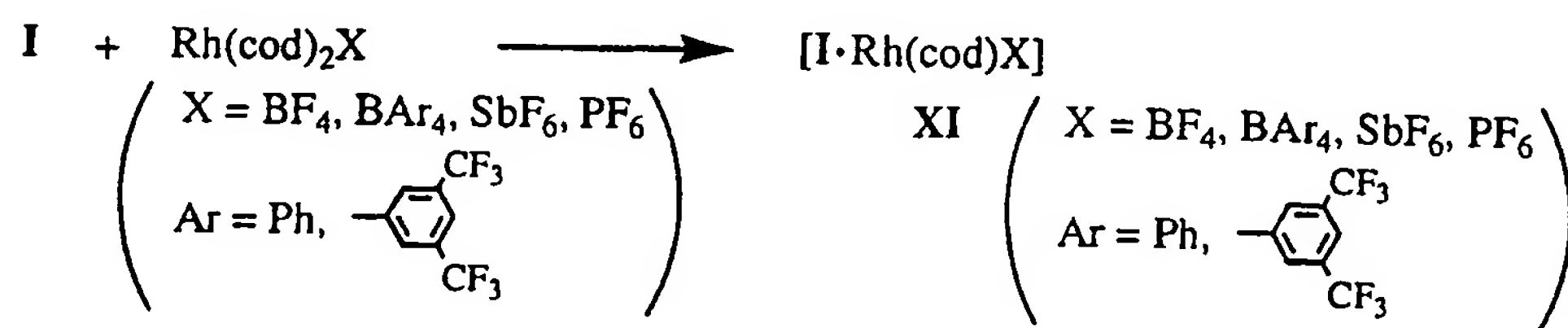
Schema 1.

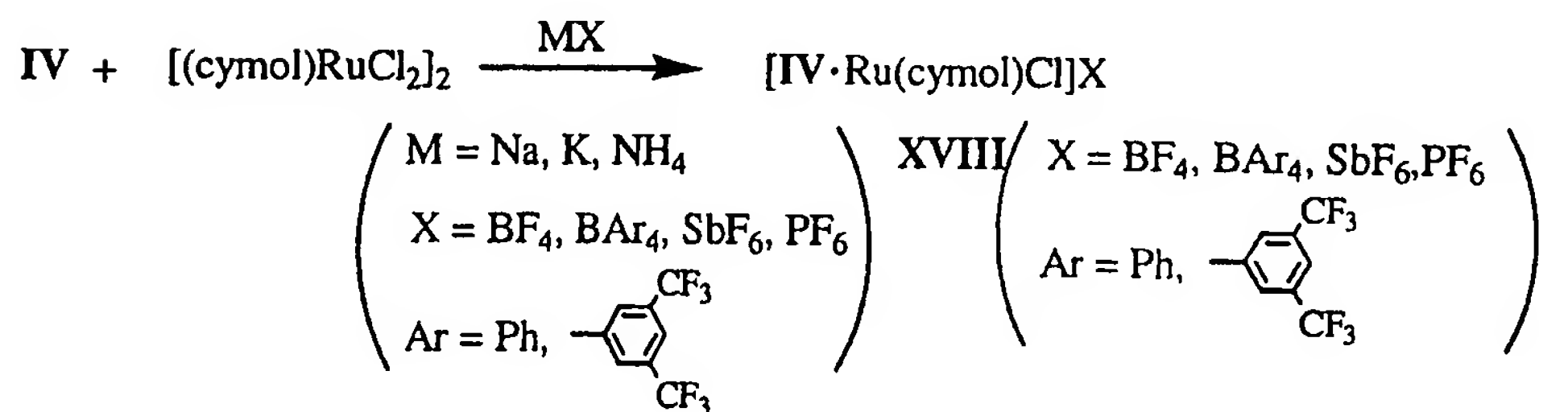
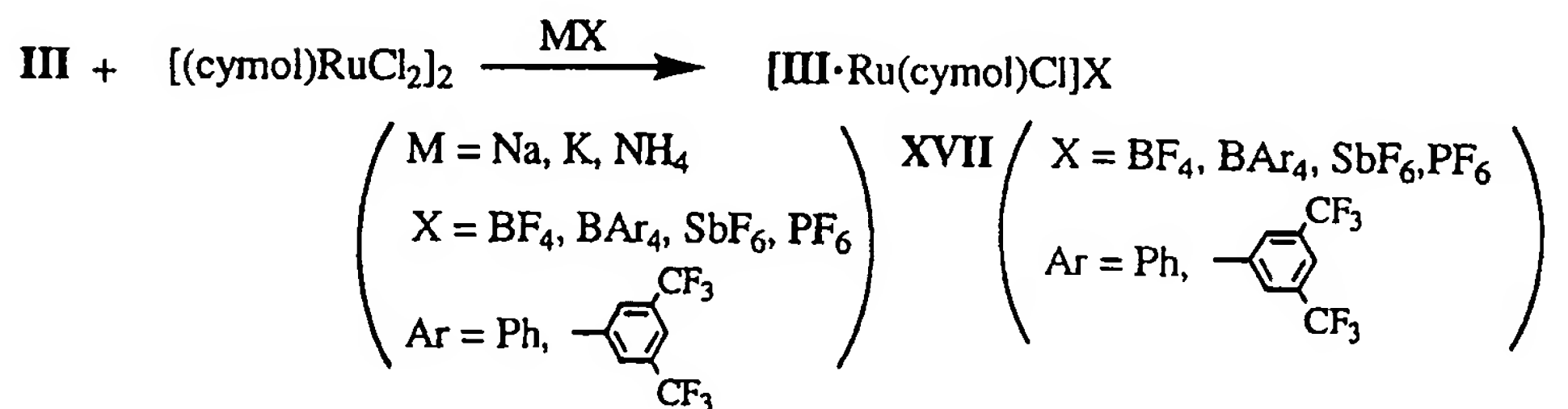
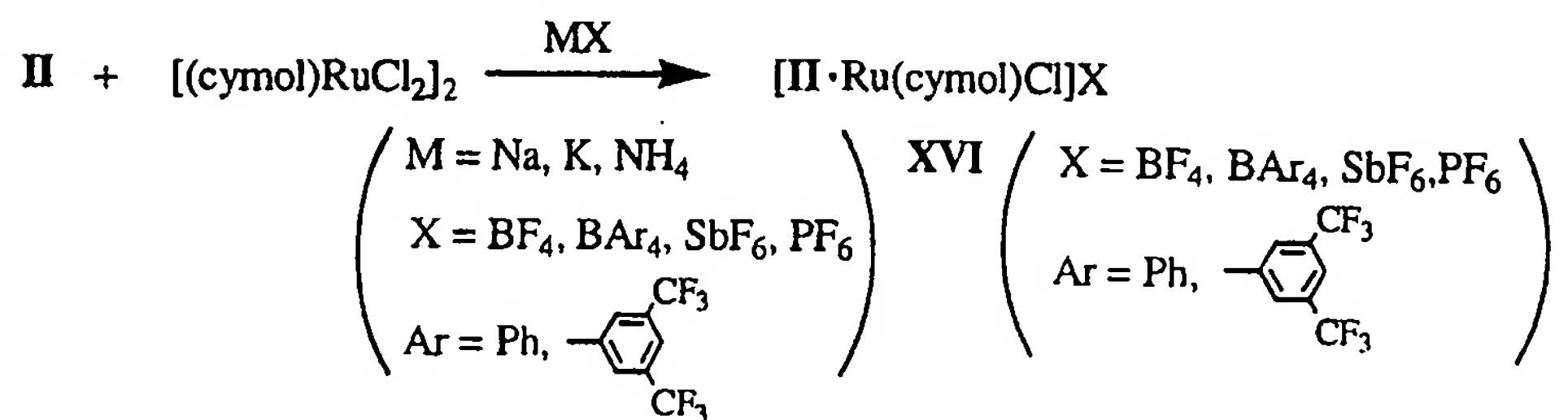
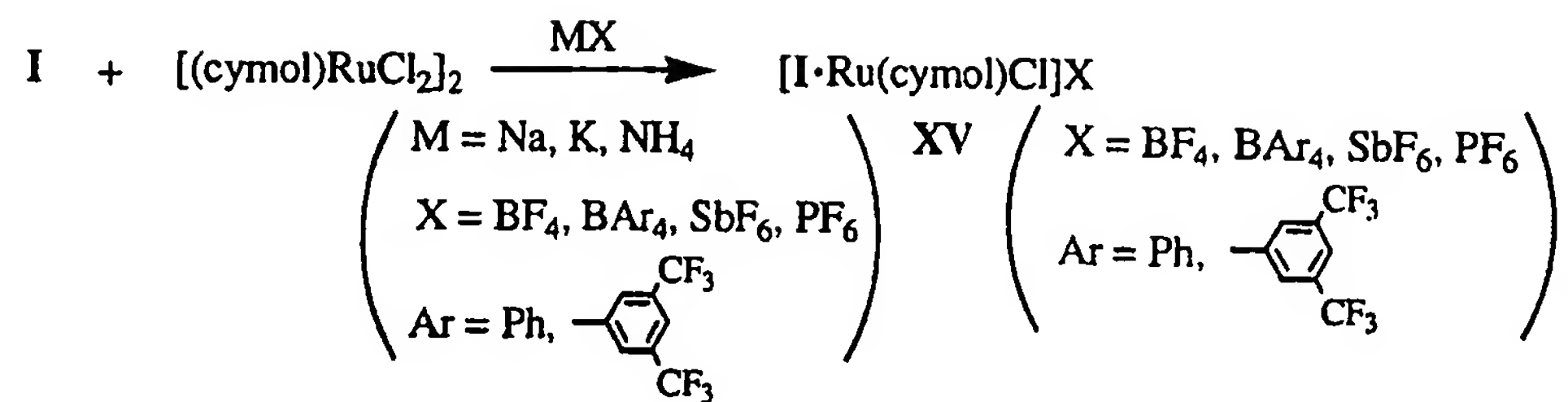
Eine Variante der Synthese schließt eine weitere Stufe ein, nämlich die Umsetzung von IX mit HCl unter Bildung von X, das dann mit den Diolen V, VI, VII oder VIII umgesetzt wird (Schema 2). In vielen Fällen erhöht sich dadurch die Gesamtausbeute.

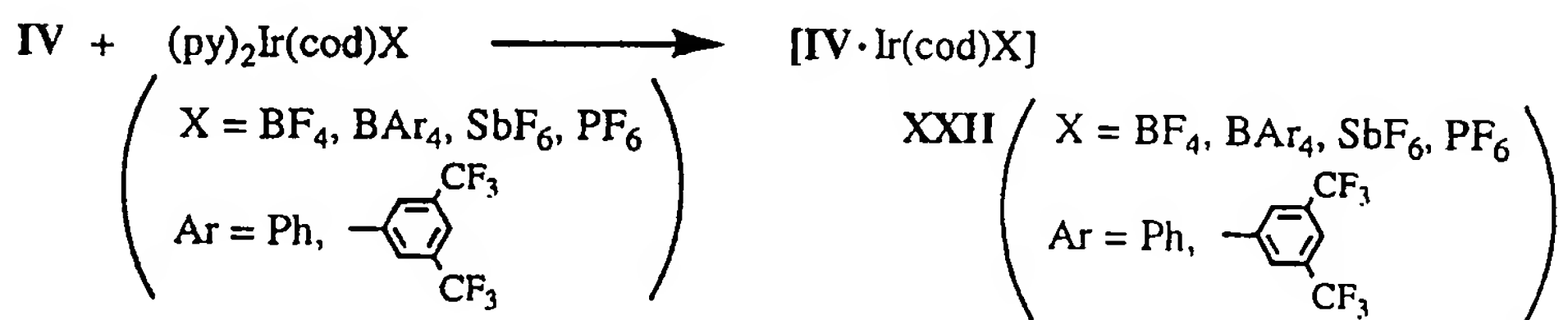
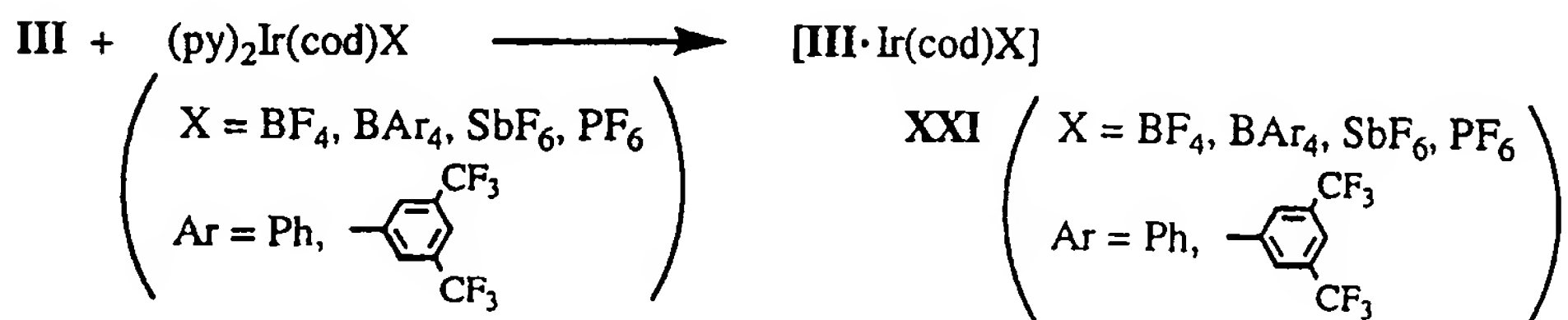
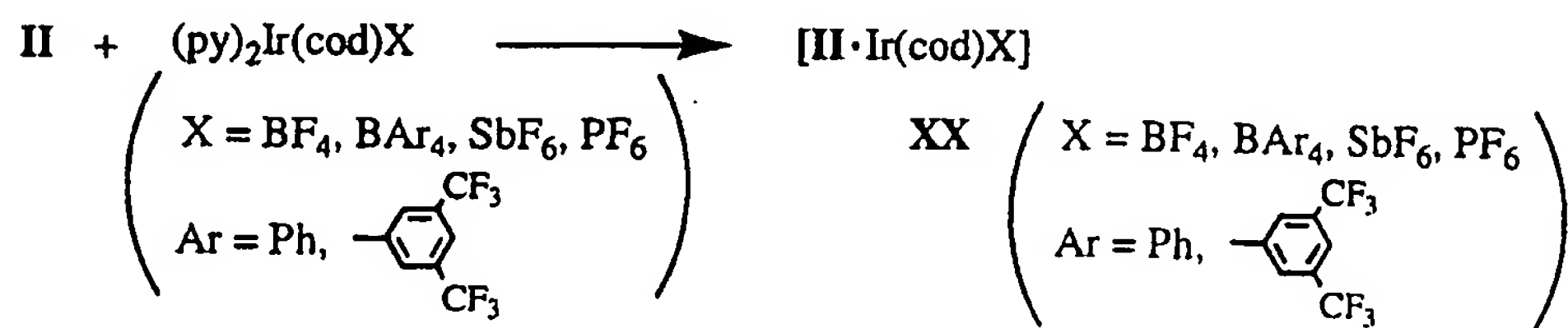
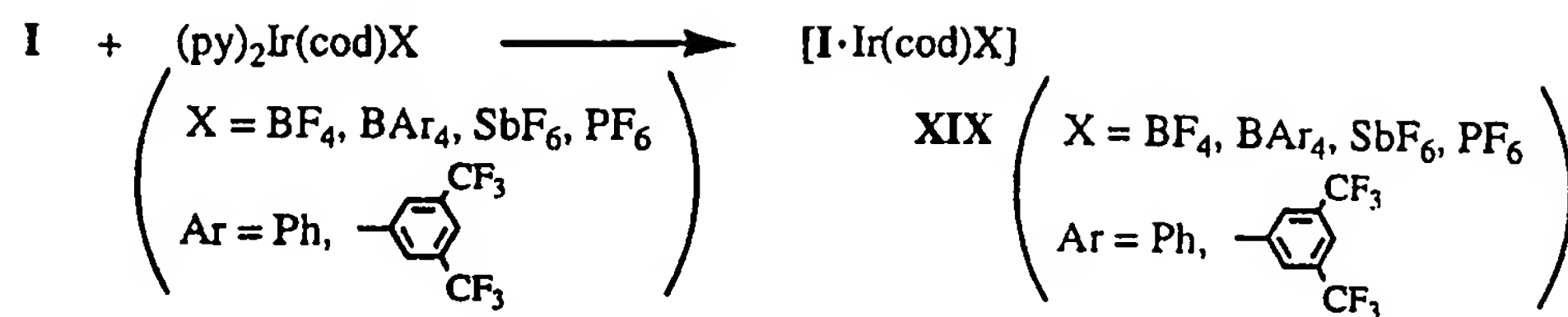


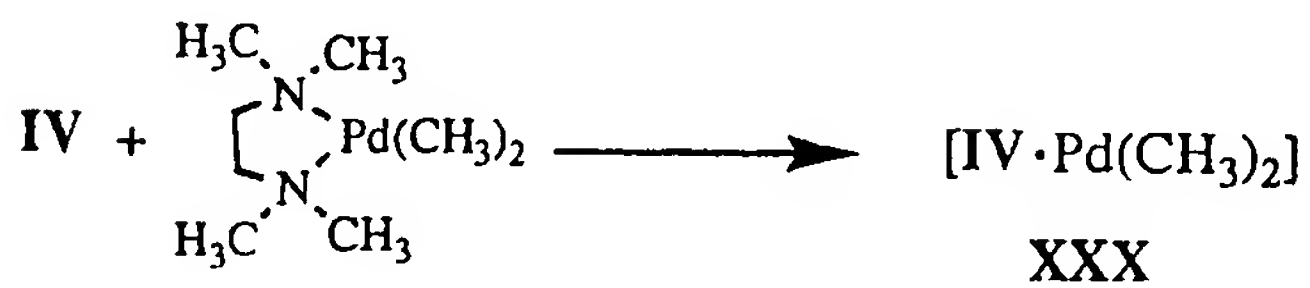
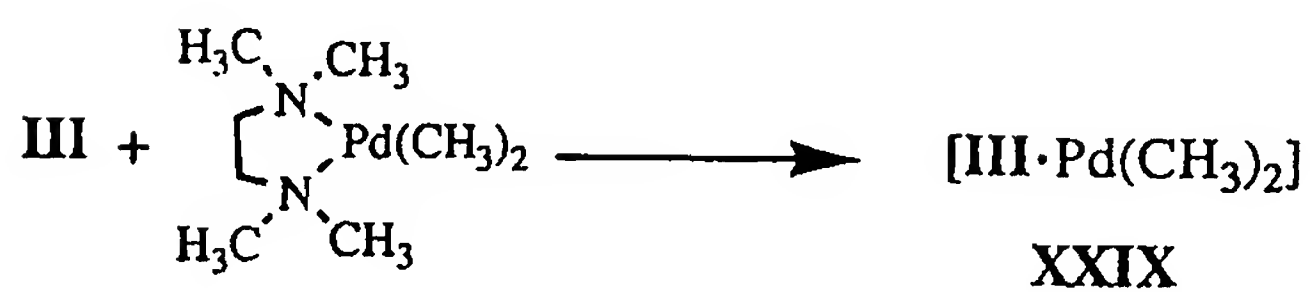
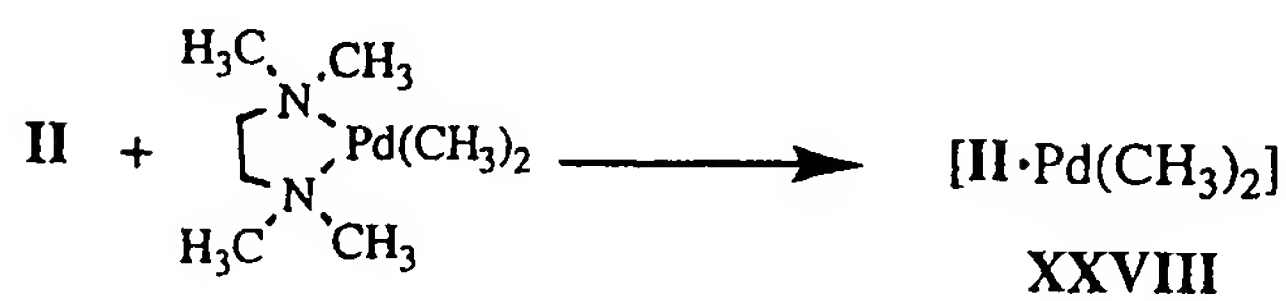
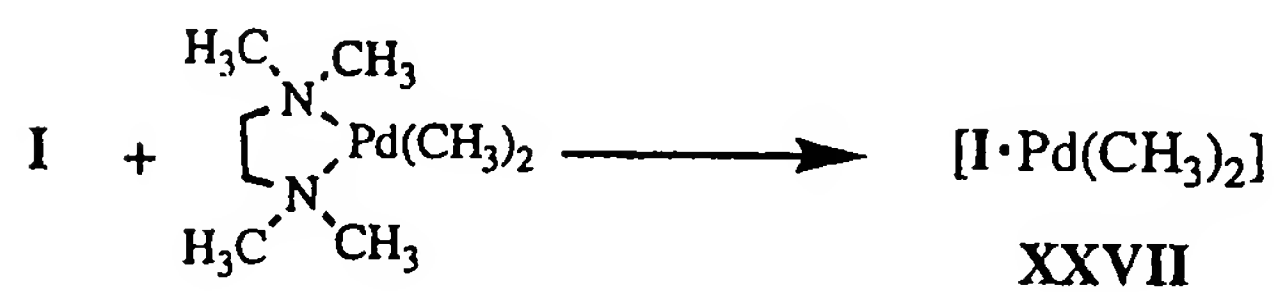
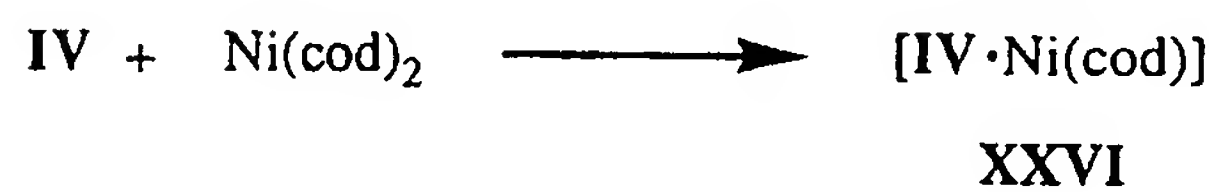
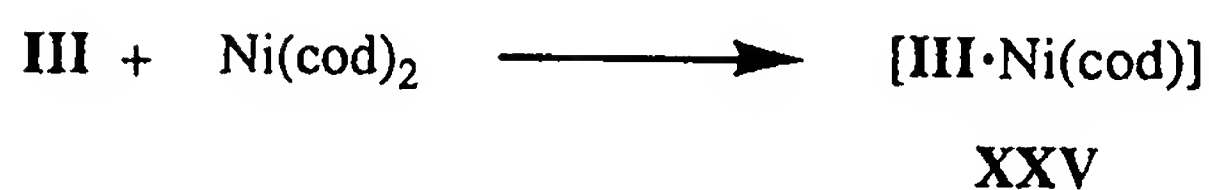
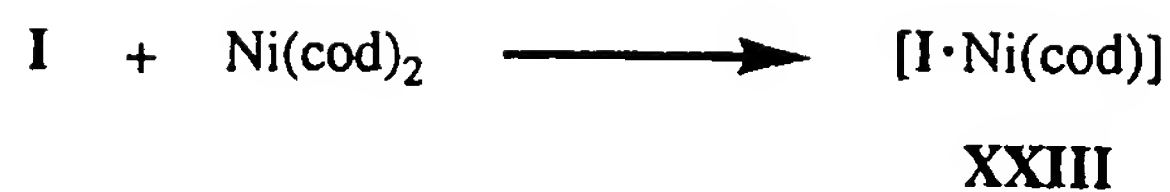
Schema 2.

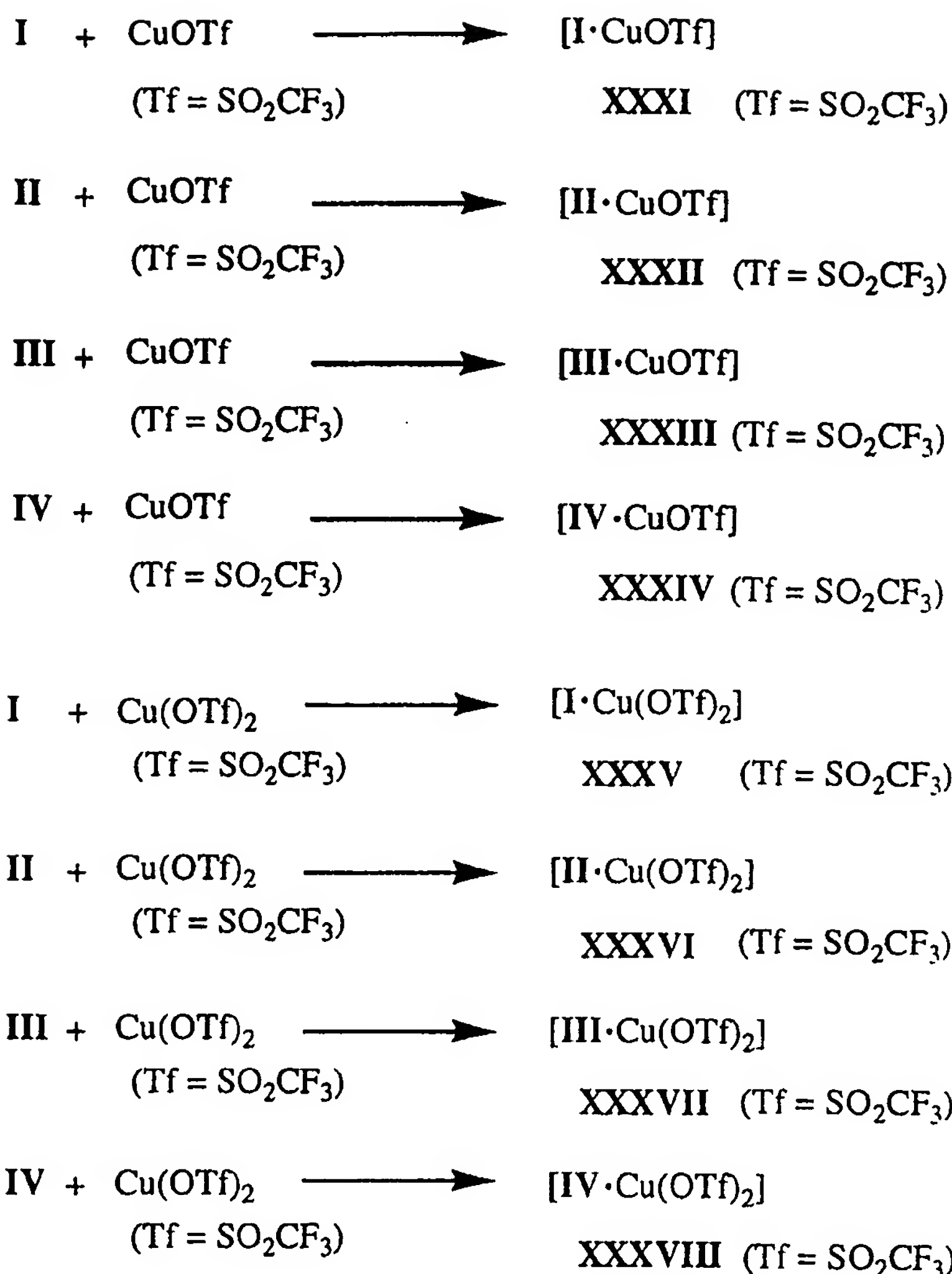
Die Erfindung schließt auch die Bildung von neuen Metallkomplexen durch Reaktion der erfindungsgemäßen Liganden mit Übergangsmetallverbindungen ein, die üblicherweise im Falle von Diphosphinen eingesetzt werden, insbesondere Metalle der Gruppen VIIb, VIIIb und Ib des Periodensystems (s. z. B. B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996; R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1994). Beispiele sind Rh-, Ru-, Ir-, Ni-, Pd- oder Cu-Komplexe des Typs XI – XXXVIII (hierbei steht cod für $\eta^2;\eta^2$ -1,5-Cyclooctadien und cymol für η^6 -1-*iso*-Propyl-4-methylbenzol).





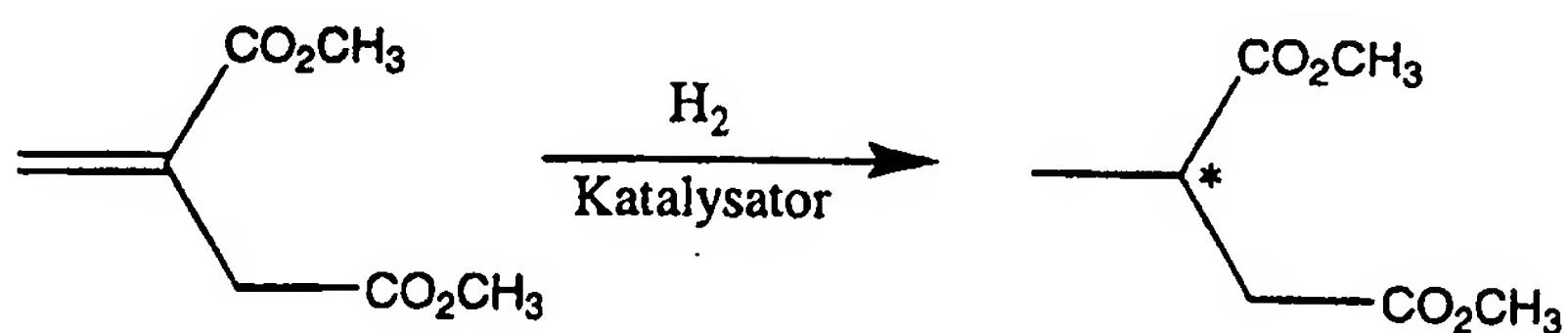
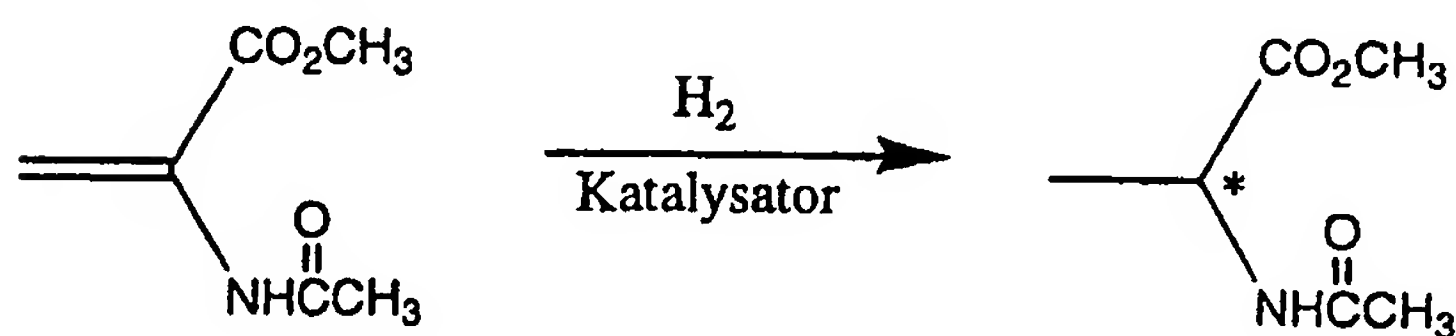
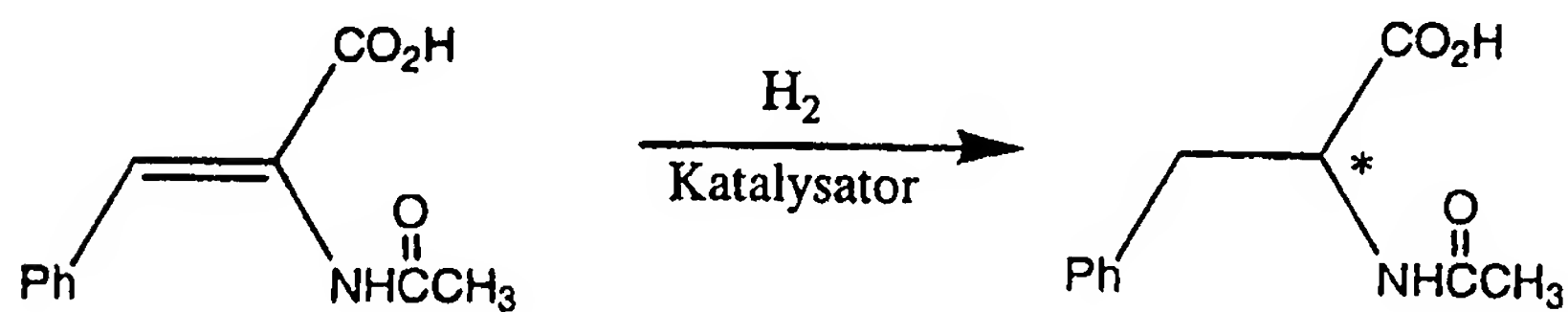
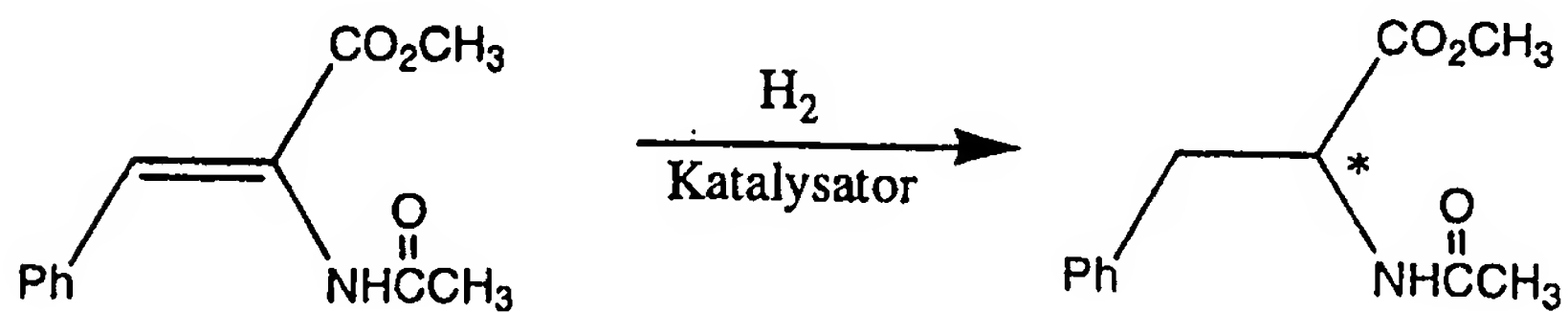
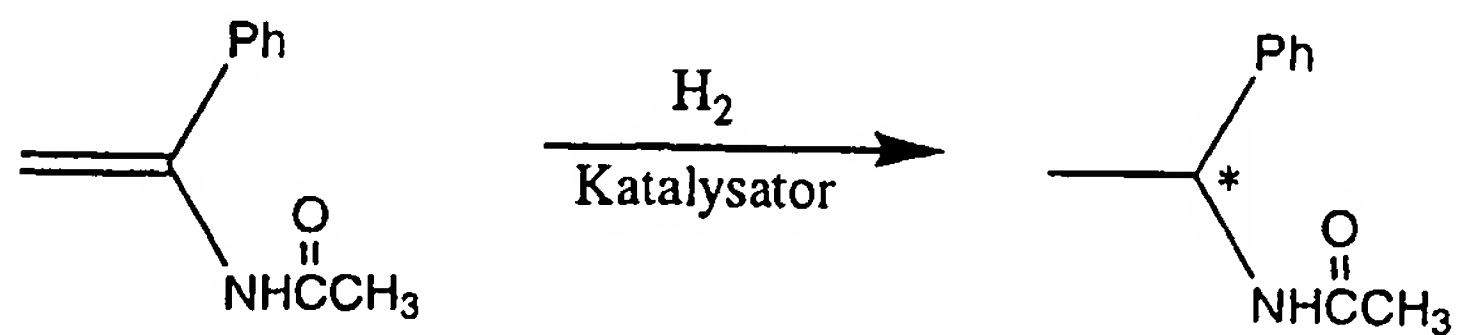


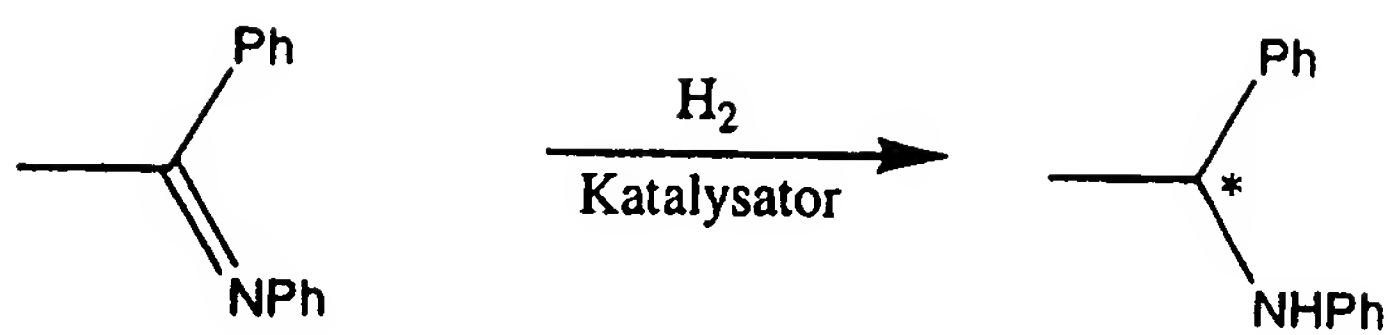




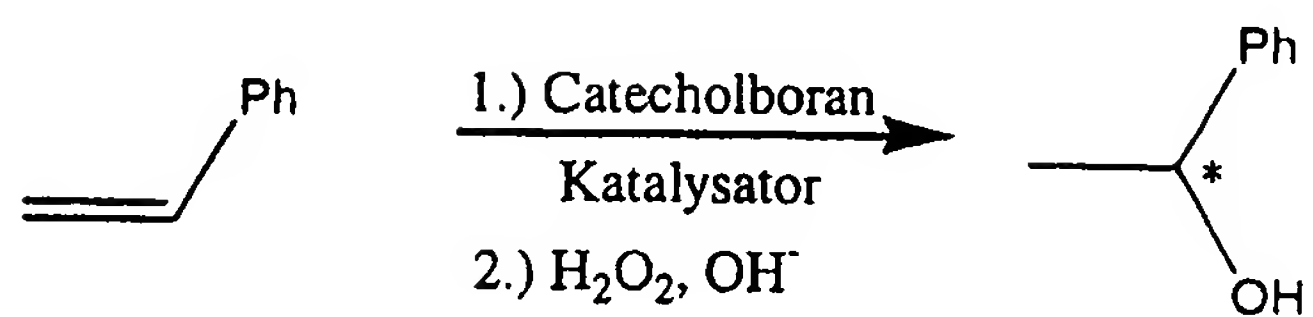
Schließlich beinhaltet die Erfindung auch die Anwendung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe als Katalysatoren in der asymmetrischen Katalyse wie z. B. Hydrierung, Hydroformylierung, Hydrocyanierung, Hydrosilylierung, Hydrovinylierung, Hydroborierung und Kupfer-katalysierter 1,4-Addition. Beispiele hierfür sind die asymmetrischen Hydrierungen von Dimethylitaconat XXXIX, 2-Acetamidomethylacrylat XL, (Z)-2-Acetamidozimtsäure XLI und ihr Methylester XLII, α -Acetamidostyrol XLIII und N-(1-Phenylethyliden)anilin XLIV, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe mit sehr hohen chemischen Ausbeuten und Enantioselektivitäten durchführbar sind. Ebenso die Hydroborierung von Sytyrol VL und die Kupfer-katalysierte 1,4-Addition and 2-

Cyclohexen-1-on **VLI** oder 2-Cyclohepten-1-on **VLII**. Diese Ergebnisse sind von großer praktischer Relevanz und machen diese Verbindungen auch für industrielle Anwendungen interessant.

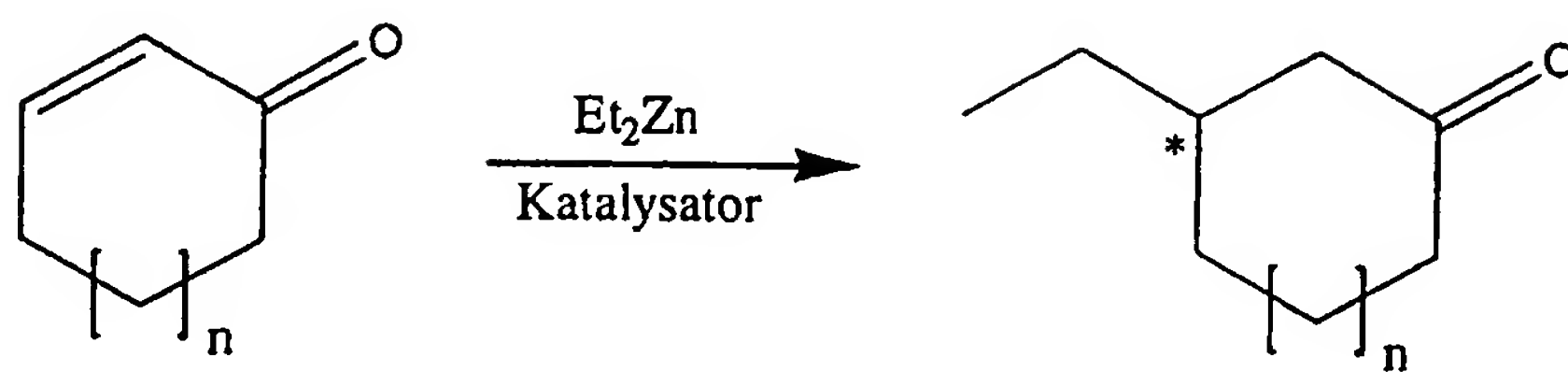
**XXXIX****XL****XLI****XLII****XLIII**



XLIV



VL



$n = 1$, VLI
 $n = 2$, VLII

**Beispiel 1. Synthese von 1,1'-Bis[bis(diethylamino)phosphino]ferrocen
(IX, R = Et)**

30.0g (0.161 mol) Ferrocen werden bei Raumtemperatur in 600 ml abs. Hexan vorgelegt. Innerhalb von 40 min wird hierzu ein Gemisch aus 250 ml (0.40 mol) 1.60 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 63.0 ml (48.5 g, 0.417 mol) abs. *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin bei Raumtemperatur zugetropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Der ausgefallene orangefarbene Feststoff wird über eine P4-Umkehrfritte abfiltriert und gründlich mit Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos bleibt. Der Filtrationsrückstand wird anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 37.7 g (0.12 mol, 75 %) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamino-1,1'-dilithioferrocen als feinpulvriges, orangefarbenes Pulver.

11.7 g (37.2 mmol) des Pulvers werden bei -78 °C in 300 ml abs. THF suspendiert. Hierzu wird innerhalb von 1 h eine Lösung von 20.0 ml (92.3 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphin in 50 ml abs. THF zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 15 h. Die nunmehr rotbraun gefärbte Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand in 300 ml abs. Pentan aufgenommen. Durch Filtration über eine P4-Fritte mit Celite 545® als Filtrierhilfe wird das ungelöste Lithiumchlorid abgetrennt. Das klare Filtrat wird wiederum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der ölige rotbraune Rückstand wird einer fraktionierten Destillation bei 10⁻⁶ mbar unterworfen. Das Produkt geht unter diesen Bedingungen bei einer Kopftemperatur von 175-190 °C über. Man erhält 18.4 g (34.7 mmol, 93 % berechnet auf eingesetztes *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamino-1,1'-dilithioferrocen) eines sehr viskosen, rotbraunen Öls. Analytik: ¹H-NMR (d₆-C₆H₆, 300 MHz): 4.13 (t) *J* = 1.8 Hz [4H], 4.10 (m) [4H], 2.81 (m) [16H], 0.81 (t) ³*J*_{H-H} = 7.2 Hz [24H]; ¹³C-{¹H}-NMR (d₆-C₆H₆, 75 MHz): 82.1 (d) *J*_{C-P} = 11.9, 72.9 (dd) *J*_{C-P} = 2.6 Hz, 9.8 Hz, 72.5 (dd) *J*_{C-P} = 2.3 Hz, 4.4 Hz, 43.1 (d) ²*J*_{C-P} = 17.4 Hz, 15.2 (d) ³*J*_{C-P} = 3.2 Hz; ³¹P-NMR (d₆-C₆H₆, 121 MHz): 91.6 (s); MS (EI, pos. Ionen): *m/z* = 534 [M⁺] (30 %), 463 [M⁺-C₄H₉N] (14 %), 391 (72 %), 320 (100 %), 247 (25 %), 195 (25 %), 128 (11 %), 104 (10 %); HRMS (EI, pos. Ionen): gef.: 534.270322 ± 0.000625 erw.: 534.270361; IR (Kapillar): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3097 (w), 2965 (s), 2929 (m-s), 2850 (m-s), 1461 (m), 1373 (s), 1342 (w), 1291 (m-w), 1187 (s), 1100 (w), 1072 (m-w), 1023 (s), 1012 (s), 908 (s), 792 (m-s), 662 (s-m).

Beispiel 2. Synthese von 1,1'-Bis(dichlorphosphino)ferrocen (X)

8.63 g (16.3 mmol) 1,1'-Bis[bis(diethylamino)phosphino]ferrocen (IX, R = Et) werden bei -78 °C in 400 ml abs. Diethylether vorgelegt. Hierzu wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 40 ml einer 3.9 M HCl in abs. Diethylether in 150 ml abs. Diethylether zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Man erhält eine orange Lösung mit darin suspendiertem farblosen Feststoff, der durch Filtration über eine P4-Fritte mit Celite 545® als Filtrierhilfe abgetrennt wird. Das klare orange Filtrat wird anschließend vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der orange Feststoff wird anschließend aus 30 ml abs. Toluol/Pentan-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Man erhält 5.94 g (15.3 mmol) des Produktes X (94 %) in Form grober, nadelförmiger Kristalle. Analytik: ¹H-NMR (d₆-C₆H₆, 300 MHz): 4.66 ppm (s); ¹³C-{¹H}-NMR (d₆-C₆H₆, 75 MHz): 82.3 (d) J_{C-P} = 55.4 Hz, 74.8 (t) J_{C-P} = 2.9 Hz, 72.8 (m); ³¹P-NMR (d₆-C₆H₆, 121 MHz): 163.7 (s); MS (EI, pos. Ionen): m/z = 386 [M⁺] (49 %), 351 [M⁺-Cl] (17 %), 258 (5 %), 223 (5 %), 159 (24 %), 130 (100 %), 95 (58 %), 69 (19 %); EA: C: 30.69 % (ber. 30.97 %), P: 16.13 % (ber. 15.97 %), H: 2.15 % (ber. 2.08 %).

Beispiel 3. Direkte Synthese von 1,1'-Bis[dichlorphosphino]ferrocen (X) ohne Isolierung von Zwischenstufen.

40.69g (0.2186 mol) Ferrocen werden bei Raumtemperatur in 400 ml abs. Hexan vorgelegt. Innerhalb von 6 h wird hierzu ein Gemisch aus 342 ml (0.547 mol) 1.60 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 82.0 ml (63.6 g, 0.547 mol) abs. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin bei Raumtemperatur zugetropft. Man läßt 18 h bei Raumtemperatur rühren. Die überstehende Lösung wird über eine Immersionsfritte abfiltriert und der orange Filtrationsrückstand in 400 ml abs. THF suspendiert. Bei -78 °C wird innerhalb von 4 h eine Lösung von 95.0 ml (94.6 g, 0.481 mol) Bis(diethylamino)chlorphosphin in 200 ml abs. THF zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 15 h. Die nunmehr rotbraun gefärbte Lösung wird auf -78 °C gekühlt und 390 ml einer 5.6 M HCl in Diethylether werden innerhalb von 5 h zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vollständig abkondensiert und der Rückstand in 2 L

Diethylether aufgenommen und über eine P4-Fritte mit Celite 545[®] als Filtrierhilfe wird vom Ungelösten abfiltriert. Das klare Filtrat wird wiederum vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der rotbraune Feststoff wird zuletzt aus 200 ml Toluol / Pentan 1:1 bei -20 °C umkristallisiert. Man erhält nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum 52.82 g eines grobkristallinen Feststoffs (0.136 mol, 62 %) Analytik: entspricht (siehe Beispiel 2).

Beispiel 4. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2 f][1,3,2]dioxaphosphin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

1.28 g (3.30 mmol) 1,1'-Bis(dichlorphosphino)ferrocen (X) werden zusammen mit 1.89 g (6.60 mmol) (*R*)-Binaphthol (> 99.9 % *ee*) in 250 ml abs. Toluol gelöst und 36 h lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in 150 ml siedendem Toluol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom Ungelösten durch Filtration über eine P4-Fritte mit Celite 545[®] als Filtrierhilfe abgetrennt. Das klare, orange Filtrat wird auf 25 ml eingengt und mit 80 ml abs. Pentan überschichtet. Über Nacht fällt ein feinkristalliner orangebrauner Feststoff aus, welcher abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Man erhält 2.70 g (2.98 mmol, 90 %) eines feinkristallinen orangebraunen Feststoffes. Das Produkt enthält 1 mol Toluol pro Mol Substanz. Analytik: ¹H-NMR (d₂-CH₂Cl₂, 300 MHz): 7.88-7.72 (m) [6H], 7.64 (s) [1H], 7.61 (s) [1H], 7.44 (s) [1H], 7.41 (s) [1H], 7.37-7.23 (m) [8H], 7.22-7.12 (m) [6H], 7.11-7.02 (m) [3H], 6.81 (s) [1H], 6.78 (s) [1H], 4.63 (m) [2H], 4.50 (s) [2H], 4.23 (m) [2H], 3.64 (m) [2H], 3.64 (s) [3H] PhCH₃ (Auswertung mit Toluol); ¹³C-{¹H}-NMR (d₂-CH₂Cl₂, 75 MHz): 149.3 (s), 148.3 (s), 132.0 (s), 131.7 (s), 130.7 (s), 130.2 (s), 128.5 (s), 127.6 (s), 127.5 (s), 127.3 (s), 125.80 (s), 125.78 (s), 125.2 (s), 124.4 (s), 124.1 (s), 123.9 (s), 123.7 (m), 122.6 (s), 121.4 (s), 120.8 (s), 76.1 (m), 72.9 (m), 72.3 (t) *J* = 4.1 Hz, 71.5 (s), 69.7 (s) (Auswertung ohne Toluol); ³¹P-NMR (d₂-CH₂Cl₂, 121 MHz): 190.8 (s); MS (EI, pos. Ionen): *m/z* = 814 [M⁺] (100 %), 499 (7 %), 435 (14 %), 419 (12 %), 268 (10 %), 167 (12 %); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w), 1617 (w-m), 1586 (m), 1505 (m), 1462 (m-s), 1430 (w), 1228 (s) ν_{Ar-O} , 948 (s) ν_{P-O} , 820 (s), 798 (m-s), 780 (m-s), 751 (s), 684 (m), 636 (m-w), 573 (m), 552 (m), 497 (m); EA: C: 75.39 % (75.50 % ber.), H: 4.58 % (4.45 % ber.).

Das erhaltene Rohprodukt kann auch aus Dichlormethan umkristallisiert werden und fällt dabei in Form eines feinkristallinen orangen Feststoffs an (enthält 1.5 mol Dichlormethan pro Mol Substanz; Analytik entspricht).

Beispiel 5. Synthese von (*S,S*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (**II**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

Unter Verwendung von (*S*)-Binaphthol wird die sonst gleiche Vorschrift wie in Beispiel 3 angewandt. Man erhält 2.70 g (2.98 mmol, 90 %; berechnet als Toluol-Addukt) des (*S,S*)-Produkts. Analytik: NMR, MS und IR wie beim Beispiel 3.

Beispiel 6. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis(dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl)-ferrocen (**II**, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$) ausgehend von 1,1'-Bis[bis(diethylamino)phosphino]ferrocen (**IX**, $R = Et$)

1.000 g stark saures Aluminiumoxid werden im Ölpumpenvakuum ausgeglüht. Nach dem Erkalten werden 1.471 g (2.773 mmol) 1,1'-Bis[bis(diethylamino)phosphino]ferrocen (**IX**, $R = Et$) und 1.710 g (5.546 mmol) (*R*)-Binaphthol und 75 ml abs. Toluol zugegeben. Das Gemisch wird 20 Tage zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 1.011 g (1.115 mmol, 40 %) eines orangen Feststoffs dessen Analytik nach Umkristallisation entspricht (siehe Beispiel 3).

Beispiel 7. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis{3,3'-dimethyl-dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (**II**, $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = H$)

0.772 g (1.99 mmol) 1,1'-Bis(dichlorphosphino)ferrocen (**X**) werden zusammen mit 1.407 g (3.981 mmol) (*R*)-3,3'-Dimethyl-binaphthol-Hemibenzolat (> 99.9 % *ee*) in 50 ml abs. Toluol gelöst und 23 Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom Ungelösten abfiltriert und das klare, orange mit 40 ml abs. Pentan überschichtet. Man erhält das gewünschte Produkt in Form eines teilweise kristallinen orangebrauner Feststoffs, welcher abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet

wird. Man erhält 1.542 g (1.601 mmol, 80 %) eines orangebraunen Feststoffes. Das Produkt enthält 1 mol Toluol pro Mol Substanz. ^1H -NMR ($\text{d}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 300 MHz): 7.78-7.63 (m) [6H], 7.47 (s) [2H], 7.34-7.20 (m) [4H], 7.18-6.98 (m) [13H], 4.76 (m) [2H], 4.55 (m) [2H], 4.25 (m) [2H], 3.57 (m) [2H], 2.46 (s) [3H], 2.24 (s) [3H] PhCH_3 , 1.79 (s) [3H] (Auswertung mit Toluol); ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{d}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 75 MHz): 148.2 (s), 147.7 (s), 137.2 (s) (PhCH_3), 130.9 (s), 130.58 (s), 130.55 (s), 130.2 (s), 129.8 (s), 129.3 (s), 129.2 (s), 128.3 (s), 128.2 (s), 127.4 (s), 126.8 (s), 126.7 (s), 125.8 (s), 125.7 (s), 124.5 (s), 124.4 (s), 124.2 (s), 124.1 (s), 123.9 (s), 123.8 (s), 122.6 (s), 21.5 (s) (PhCH_3), 17.7 (s), 17.4 (s); ($\text{d}_1\text{-CHCl}_3$, 75 MHz): ca. 77.6 (m, X-Kern eines ABX-Spinsystems), 73.4 (m, X-Kern eines ABX-Spinsystems), 72.6 (m), 72.4 (s), 70.2 (s) (Auswertung mit Toluol); ^{31}P -NMR ($\text{d}_2\text{-CH}_2\text{Cl}_2$, 121 MHz): 187.2 (s). MS (ESI, pos. Ionen): m/z = 870 [M^+] (100 %), 527 (9 %), 463 (33%), 447 (20 %), 435 (11 %), 296 (13 %), 280 (10 %), 167 (21 %).

Durch Verwendung von *o*-Xylol als Lösungsmittel kann die Reaktionszeit auf 4 Tage herabgesetzt werden (1.60 mmol Ansatzgröße, 62 % Ausbeute nach Umkristallisation, Analytik entspricht).

Beispiel 8. Synthese von (*R,R,R,R*)-1,1'-Bis(4,5-diphenyl-1,3,2-dioxapholan-2-yl)ferrocen (**I**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$)

651 mg (3.04 mmol) (*R,R*)-Hydrobenzoin werden zusammen mit 1.0 ml abs. Triethylamin (6.63 mmol) bei -78°C in 150 ml abs. THF vorgelegt. Innerhalb von 2 h wird hierzu eine Lösung von 425 mg (0.80 mmol) 1,1'-Bis(dichlorphosphino)ferrocen (**X**) in 25 ml abs. THF zugetropft. Anschließend lässt man unter Rühren über Nacht im Kühlbad langsam auftauen. Die erhaltene Lösung wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und der orange Feststoff in 200 ml abs. Diethylether aufgenommen. Durch Filtration über eine P4-Fritte mit Celite 545[®] als Filtrierhilfe wird vom Ungelösten abgetrennt. Das klare orangefarbene Filtrat wird vollständig vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Analytik: ^1H -NMR ($\text{d}_8\text{-THF}$, 300 MHz): 7.40 (s) [8H], 7.36-7.30 (m) [6H], 7.29-7.23 (m) [4H], 7.22-7.11 (m) [6H], 5.05 (d) $J_{\text{H-P}} = 8.1$ Hz [2H], 4.95 (d) $J_{\text{H-P}} = 9$ Hz [2H], 4.82-4.60 (m) [8H]; ^{31}P -NMR ($\text{d}_8\text{-THF}$, 121 MHz): 181.7 (s).

Beispiel 9. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I)-tetrafluoroborat (**XII**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

14.7 ml (0.24 mmol) einer 16.4 mM Lösung von $Rh(cod)_2BF_4$ in abs. Dichlormethan werden bei -78 °C vorgelegt. Mit Hilfe einer Spritzenpumpe wird eine Lösung von 219 mg (0.242 mmol) (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen-Toluol-Addukt (**II**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in 20 ml abs. Dichlormethan tropfenweise hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt über Nacht. Die erhaltene Lösung wird auf 7 ml eingeeengt und unter Rühren wird schnell 50 ml abs. Pentan zugesetzt. Man erhält eine hellgelbe Lösung mit einem darin suspendierten orangefarbenen Feststoff. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der erhaltene Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 245 mg (0.20 mmol, berechnet als CH_2Cl_2 -Addukt) eines orangefarbenen, pulvrigen Feststoffs (berechnet als CH_2Cl_2 -Addukt, Ausbeute: 85 %). Analytik: 1H -NMR (d_2 - $CHCl_3$, 300 MHz): 8.19 (s) [4H], 7.99 (s) [1H], 7.96 (s) [1H], 7.83 (s) [1H], 7.80 (s) [1H], 7.73 (s) [1H], 7.70 (s) [1H], 7.53-7.35 (m) [4H], 7.35-7.21 (m) [8H], 7.05 (s) [1H], 7.02 (s) [1H], 6.41 (t) $J_{H-P} = 7$ Hz [2H], 5.10 (m) [2H], 4.59 (m) [2H], 4.19 (d) $J_{H-P} = 1$ Hz, 3.94 (m) [2H], 3.84 (s) [2H], 2.83-2.20 (m) [6H], 1.85-1.58 (m) [2H]; ^{13}C -(1H)-NMR (d_2 - CH_2Cl_2 , 75 MHz): 133.3 (s), 133.1 (s), 132.8 (s), 132.5 (s), 132.4 (s), 131.5 (s), 129.6 (s), 129.5 (s), 128.1 (s), 127.7 (s) [2C], 127.3 (s), 127.0 (s), 126.6 (s), 124.3 (s), 123.4 (s), 122.0 (s), 121.8 (s), 112.2 (q) $J_{C-P} = 5$ Hz, 106.6 (q) $J_{C-P} = 6.5$ Hz, 78.1 (t) $J_{C-P} = 6.5$ Hz, 77.8 (t) $J_{C-P} = 16.2$ Hz, 74.7 (s), 74.4 (s), 34.1 (s), 27.8 (s); ^{31}P -NMR (d_2 - CH_2Cl_2 , 81 MHz): 169.4 (d) $^1J_{P-Rh} = 212.7$ Hz; MS (ESI, pos. Ionen): $m/z = 1025$ [1112- BF_4], 917 [M^+ -COD]; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3056 (w), 2947 (w), 2920 (w), 2920 (w), 2879 (w), 2829 (w), 1586 (m), 1507 (m), 1462 (m), 1424 (m-w), 1361 (w), 1321 (m), 1222 (s), 1185 (s-m), 1068 (s), 1051 (s), 1033 (s), 944 (s), 825 (s), 806 (s), 771 (m), 691 (m), 558 (m-s); EA: C: 59.10 % (ber. 59.80 %), P: 5.41 % (ber. 5.17 %), H: 3.95 % (ber. 3.87 %), Rh: 8.98 % (ber. 8.59 %), Cl: 5.49 % (ber. 5.92 %) berechnete Werte bezogen auf das Mono- CH_2Cl_2 -Addukt.

Beispiel 10. Synthese von (*S,S*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-rhodium(I)-tetrafluoroborat (**XII**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

Unter Verwendung von (*S,S*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen wird die sonst gleiche Vorschrift wie im Beispiel 6 angewandt. Man erhält 246 mg (0.20 mmol) eines orangefarbenen Feststoffs (85 %).

Beispiel 11. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-iridium(I)-hexafluorophosphat (**XX**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

324 mg (0.36 mmol) (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2 f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen-Toluol-Addukt (**II**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) werden in 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe tropfenweise zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 212 mg (0.35 mmol) Bis(pyridin)- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-iridium(I)-hexafluorophosphat in 20 ml abs. Dichlormethan gegeben. Man lässt langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel vollständig. Der erhaltene grünliche Feststoff wird mit 20 ml abs. Diethylether gewaschen. Man erhält 400 mg eines grünlichen Feststoffs (0.32 mmol, 91 %). Analytik: 1H -NMR (d_2 -CH₂Cl₂, 300 MHz): 8.14 (s) [1H], 8.11 (s) [1H], 8.03-7.93 (m) [4H], 7.88 (s) [1H], 7.85 (s) [1H], 7.82 (s) [1H], 7.77 (s) [1H], 7.52-7.40 (m) [6H], 7.35-7.17 (m) [ca. 6H], 7.01 (s) [1H], 6.98 (s) [1H], 6.28 (m) [2H], 5.03 (m) [2H], 4.64 (m) [2H], 4.24 (m) [2H], 3.89 (m) [2H], 3.59 (m) [2H], 2.47-2.22 (m) [5H], 1.80-1.49 (m) [3H]; ^{31}P -NMR (d_2 -CH₂Cl₂, 121 MHz): 136.5 (s).

Beispiel 12. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen-chloro- η^6 -1,4-cymol-ruthenium(II)-chlorid (**XVI**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

162 mg (0.18 mmol) (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen-Toluol-Addukt (**II**, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) werden in 20 ml abs. Dichlormethan gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe tropfenweise zu 6.0 ml (0.09 mmol) einer auf -78 °C gekühlten 15.5 mM Lösung Bis[η^6 -1,4-

Cymol-ruthenium(II)-dichlorid] (0.19 mmol Ru) in abs. Dichlormethan gegeben. Man läßt langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel vollständig. Man erhält nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum einen rotbraunen Feststoff.

Beispiel 13. Synthese von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocenkupfer(I)-triflat (XXXII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

53.1 mg 90%iges CuOTf · 0.5 PhH (Kupfer(I)-triflat-Hemibenzolat, Tf = -SO₂CF₃) (0.19 mmol) werden über Nacht bei Raumtemperatur in abs. Dichlorethan gerührt. Bei 10 °C werden 13 ml (0.20 mmol) einer 15 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen-Toluol-Addukt (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in abs. Dichlorethan über eine Spritzenpumpe langsam zu der CuOTf-Lösung getropft. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine P4-Fritte filtriert. Das klare dunkel-orange Filtrat wird bei Raumtemperatur mit 30 ml abs. Pentan überschichtet. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abfiltriert und der zurückbleibende Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält einen grünlich-beigen Feststoff.

Beispiel 14. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von Dimethylitaconat mit *in situ* hergestelltem Katalysator (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung (Dimethylitaconat) in Dichlormethan werden in einem Rundkolben mit Seithahn vorgelegt. Hierzu wird 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von Rh(cod)₂BF₄ in Dichlormethan und anschließend 1.1 ml einer 1.0 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan zugegeben. Die Lösung wird nun mit Wasserstoff gesättigt indem drei mal bis zum leichten Sieden des Lösungsmittels evakuiert und mit Wasserstoff begast wird. Zuletzt wird die Lösung unter 1.3 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur gaschromatographischen Analyse des Produktgemisches werden 2 ml der so erhaltenen Lösung über 125 mg Silica (70 -

230 mesh, Aktivitätsstufe I) filtriert. Bei quantitativer Hydrierung wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 99.6 % zugunsten des *R*-konfigurierten Produkts 2-Methylbernsteinsäuredimethylester gemessen.

Beispiel 15. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von Dimethylitaconat mit präformierten Metallkomplexen als Katalysator (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I)-tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung (Dimethylitaconat) in Dichlormethan werden in einem Rundkolben mit Seithahn vorgelegt. Hierzu wird 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I)-tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan und anschließend 1.0 ml Dichlormethan zugegeben. Die Lösung wird nun mit Wasserstoff gesättigt, indem drei mal bis zum leichten Sieden des Lösungsmittels evakuiert und mit Wasserstoff begast wird. Zuletzt wird die Lösung unter 1.3 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur gaschromatographischen Analyse des Produktgemisches werden 2 ml der so erhaltenen Lösung über 125 mg Silica (70 - 230 mesh, Aktivitätsstufe I) filtriert. Bei quantitativer Hydrierung wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 99.6 % zugunsten des (*R*)-konfigurierten Produkts 2-Methylbernsteinsäuredimethylester gemessen.

Beispiel 16. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von Dimethylitaconat mit *in situ* hergestelltem Katalysator (*S,S*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung (Dimethylitaconat) in Dichlormethan werden in einem Rundkolben mit Seithahn vorgelegt. Hierzu wird 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von Rh(cod)₂BF₄ in Dichlormethan und anschließend 1.1 ml einer 1.0 mM Lösung von (*S,S*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan zugegeben. Die Lösung wird nun mit Wasserstoff gesättigt indem drei mal bis zum leichten Sieden des Lösungsmittels evakuiert und mit Wasserstoff begast wird.

Zuletzt wird die Lösung unter 1.3 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur gaschromatographischen Analyse des Produktgemisches werden 2 ml der so erhaltenen Lösung über 125 mg Silica (70 - 230 mesh, Aktivitätsstufe I) filtriert. Bei quantitativer Hydrierung wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 99.6 % zugunsten des (*S*)-konfigurierten Produkts 2-Methylbernsteinsäuredimethylester gemessen.

Beispiel 17. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von 2-Acetamidomethylacrylat mit *in situ* hergestelltem Katalysator (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$)

8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung (2-Acetamidomethylacrylat) in Dichlormethan werden in einem Rundkolben mit Seithahn vorgelegt. Hierzu wird 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von Rh(cod)2BF₄ in Dichlormethan und anschließend 1.1 ml einer 1 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan zugegeben. Die Lösung wird nun mit Wasserstoff gesättigt, indem drei mal bis zum leichten Sieden des Lösungsmittels evakuiert und mit Wasserstoff begast wird. Zuletzt wird die Lösung unter 1.3 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur gaschromatographischen Analyse des Produktgemisches werden 2 ml der so erhaltenen Lösung über 125 mg Silica Silica (70 - 230 mesh, Aktivitätsstufe I) filtriert. Bei quantitativer Hydrierung wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 99.5 % zugunsten des (*R*)-konfigurierten Produkts *N*-Acylalaninmethylester gemessen.

Beispiel 18. Wie Beispiel 14, jedoch mit 2-Acetamidoarylsäuremethylester als Edukt und (*R*)-konfiguriertem *N*-Acetylalaninmethylester als Produkt (quantitativer Umsatz; *ee* = 99.5%).

Beispiel 19. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von (Z)-2-Acetamidozimtsäuremethylester mit *in situ* hergestelltem Katalysator (R,R)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$).

In einem Rundkolben mit Seithahn werden 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von $Rh(cod)_2BF_4$ in Dichlormethan und anschließend 1.1 ml einer 1 mM Lösung von (R,R)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan vorgelegt. Hierzu werden 8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung (von (Z)-2-Acetamidozimtsäuremethylester) in Dichlormethan zugegeben. Die Lösung wird nun mit Wasserstoff gesättigt, indem drei mal bis zum leichten Sieden des Lösungsmittels evakuiert und mit Wasserstoff begast wird. Zuletzt wird die Lösung unter 1.3 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur gaschromatographischen Analyse des Produktgemisches werden 2 ml der so erhaltenen Lösung über 125 mg Silica Silica (70 - 230 mesh, Aktivitätsstufe I) filtriert. Bei quantitativer Hydrierung zu N-Acylphenylalaninmethylester wird ein Enantiomerenüberschuss (ee) von 99 % gemessen. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschuss (ee) erfolgte über HPLC an chiraler stationärer Phase.

Beispiel 20. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von (Z)-2-Acetamidozimtsäure mit *in situ* hergestelltem Katalysator (R,R)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$).

In einem 30 ml Schlenk-Gefäß werden 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von $Rh(cod)_2BF_4$ in Dichlormethan vorgelegt und anschließend 1.1 ml einer 1 mM Lösung von (R,R)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan zugegeben. Hierzu werden 8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung ((Z)-2-Acetamidozimtsäure) in Dichlormethan/*iso*-Propanol 3:1 gegeben. Die Lösung wird in einen 50 ml V4A-Stahl-Autoklaven mit Tefloneinsatz und Manometeraufsatz überführt und unter 20 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entspannen des Autoklaven wird die gesamte Lösung vollständig vom Lösungsmittel befreit und zur Bestimmung des Umsatzes 1H -NMR spektrosko-

isch analysiert. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgt über HPLC an chiraler stationärer Phase. Bei quantitativer Hydrierung zu *N*-Acylphenylalanin wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 99 % gemessen.

Beispiel 21. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von *N*-(1-Phenylethyliden)anilin mit *in situ* hergestelltem Katalysator (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-iridium(I)hexafluorophosphat (XX, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$, X = PF₆).

In einem 30 ml Schlenk-Gefäß werden 1 ml einer 1.0 mM Lösung von (py)₂Ir(cod)PF₆ in Dichlormethan vorgelegt und anschließend 1.1 ml einer 1 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan zugegeben. Hierzu werden 8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung ((*Z*)-2-Acetamidozimtsäure) in Dichlormethan gegeben. Die Lösung wird in einen 50 ml V4A-Stahl-Autoklaven mit Tefloneinsatz und Manometeraufsatz überführt und unter 100 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entspannen des Autoklaven werden 2 ml der so erhaltenen Lösung über 125 mg Silica Silica (70 - 230 mesh, Aktivitätsstufe I) filtriert. Die Bestimmung des Umsatzes erfolgt gaschromatographisch und der Enantiomerenüberschuss wird über HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt. Bei quantitativer Hydrierung zu *N*-Phenyl-1-phenylethylamin wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 63 % gemessen.

Beispiel 22. Vorschrift für die enantioselektive Hydrierung von α -Acetamidostyrol mit *in situ* hergestelltem Katalysator (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- η^2 ; η^2 -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$).

In einem 30 ml Schlenk-Gefäß werden 2.0 ml einer 1.0 mM Lösung von Rh(cod)₂BF₄ in Dichlormethan vorgelegt und anschließend 2.2 ml einer 1 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Dichlormethan zugegeben. Hierzu werden 8.0 ml einer 0.125 M Substratlösung (α -Acetamidostyrol) in Dichlormethan gegeben. Die Lösung wird in einen 50 ml V4A-Stahl-Autoklaven

mit Tefloneinsatz und Manometeraufsatz überführt und unter 80 bar Wasserstoffdruck gesetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entspannen des Autoklaven wird die gesamte Lösung vollständig vom Lösungsmittel befreit und zur Bestimmung des Umsatzes $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch analysiert. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgt über HPLC an chiraler stationärer Phase. Bei quantitativer Hydrierung zu *N*-Acyl-1-phenylethylamin wird ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 96 % gemessen.

Beispiel 23. Wie Beispiel 22, jedoch unter Verwendung von nur 1.0 ml einer 1.0 mM Lösung von $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$ in Dichlormethan und 1.1 ml einer 1 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}-ferrocen (**II**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$) in Dichlormethan führte bei >99 % Umsatz zu einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von > 92 %.

Beispiel 24. Vorschrift für die enantioselektive Hydroborierung von Styrol mit *in situ* hergestelltem Katalysator (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-rhodium(I) tetrafluoroborat (**XII**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$).

In einem 30 ml Schlenk-Gefäß werden 1.0 ml einer 10 mM Lösung von $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4$ in Dichlormethan vorgelegt und anschließend 1.1 ml einer 10 mM Lösung von (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (**II**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$) in Dichlormethan zugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels werden 2.0 ml einer 0.5 M Lösung von Styrol in Dimethoxyethan (DME) zugegeben und die erhaltene Lösung auf -80 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wird 1.0 ml einer 3 M Lösung von Catecholboran in DME gegeben und das Reaktionsgemisch bei -80 °C gerührt.

Durch Zugabe von 1 ml Methanol und erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktion nach 22 h gestoppt. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt und nacheinander mit 2 ml 3 M wässriger NaOH und 0.5 ml 30 % wässrigem H_2O_2 versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur werden 25 ml dest. Wasser und 30 ml Dichlormethan zugesetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und je zwei Mal mit je 30 ml 1 M wässriger NaOH und danach gesättigter wässriger NH_4Cl ausgeschüttelt. Zuletzt wird über Magnesiumsulfat getrocknet

und vom Lösungsmittel befreit. Die Bestimmung von Umsatz und Enantiomerenüberschuss (*ee*) erfolgt gaschromatographisch. Bei quantitativem Umsatz konnte ein Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 87 % und eine Selektivität (gegenüber der Bildung von 2-Phenylethanol) von 97 % zugunsten des (*R*)-1-Phenylethanol bestimmt werden.

Beispiel 25. Wie Beispiel 24 jedoch bei einer Temperatur von - 30 °C führte bei 100 % Umsatz und 83 % Ausbeute (1-Phenylethanol, Bestimmt gegen *n*-Tetradecan als internem GC-Standard unter Berücksichtigung von FID-Response-Faktoren) zu einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 84 % und einer Selektivität (gegenüber der Bildung von 2-Phenylethanol) von 93 % zugunsten des (*R*)-1-Phenylethanol.

Beispiel 26. Wie Beispiel 24 jedoch bei Raumtemperatur führte bei 100 % Umsatz und 79 % Ausbeute (1-Phenylethanol, Bestimmt gegen *n*-Tetradecan als internem GC-Standard unter Berücksichtigung von FID-Response-Faktoren) zu einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 72 % und einer Selektivität (gegenüber der Bildung von 2-Phenylethanol) von 90 % zugunsten des (*R*)-1-Phenylethanol.

Beispiel 27. Wie Beispiel 24 jedoch unter Verwendung des präformierten Metallkomplex (*R,R*)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphepin-8-yl}ferrocen- $\eta^2;\eta^2$ -1,5-cyclooctadien-rhodium(I)-tetrafluoroborat (XII, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) als Katalysator (vorgelegt als 10 mM Lösung (1.0 ml) in Dichlormethan anstelle der *in situ* erzeugten Lösung) führte bei vollständigem Umsatz und 85 % Ausbeute (1-Phenylethanol, Bestimmt gegen *n*-Tetradecan als internem GC-Standard unter Berücksichtigung von FID-Response-Faktoren) zu einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 88 % und einer Selektivität (gegenüber der Bildung von 2-Phenylethanol) von 96 % zugunsten des (*R*)-1-Phenylethanol.

Beispiel 28. Vorschrift für die enantioselektive 1,4-Addition von Diethylzink an 2-Cyclohexen-1-on mit *in situ* hergestelltem Katalysator Bis{(R,R)-1,1'-bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]-dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen}-kupfer(II)-triflat (XXXVI, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$).

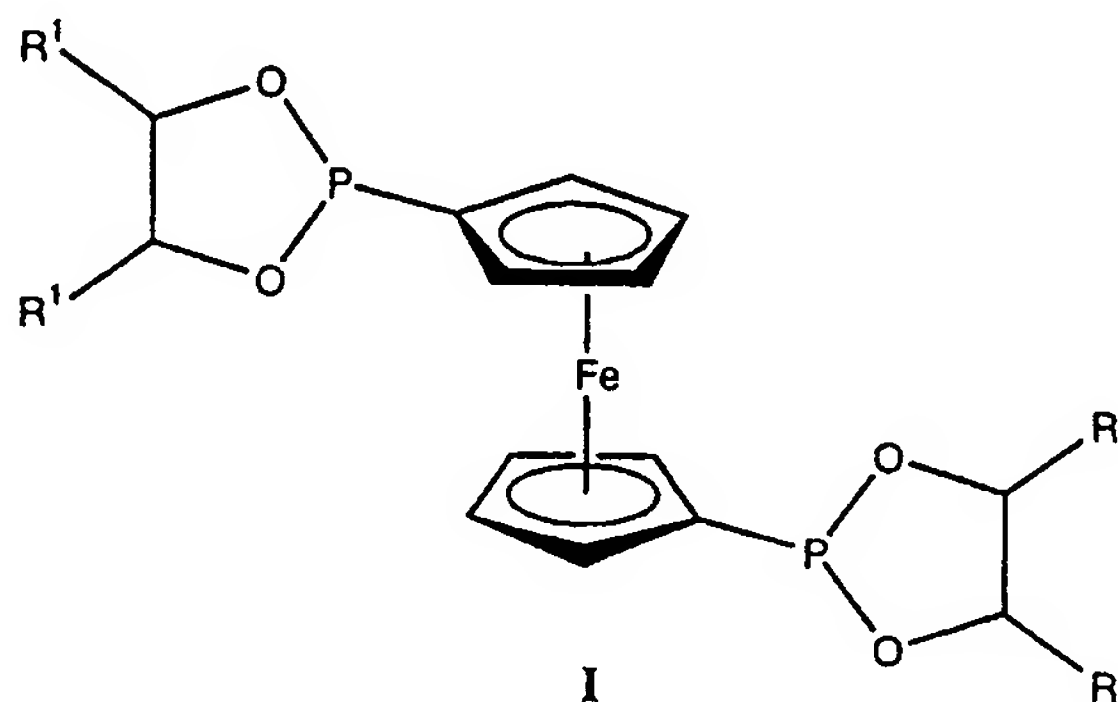
In einem 30 ml Schlenk-Gefäß werden 1.0 ml einer 10 mM Lösung von $Cu(OTf)_2$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur vorgelegt und anschließend 2 ml einer 10 mM Lösung von (R,R)-1,1'-Bis{dinaphtho[1,2-d, 1,2-f][1,3,2]dioxaphosphopin-8-yl}ferrocen (II, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$) in Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird die erhaltene Lösung auf -30 °C gekühlt und 1.0 ml einer 1 M Lösung von 2-Cyclohexen-1-on in THF zugegeben. Zu dieser Lösung wird 1.0 ml einer 1.5 M Lösung von Diethylzink in Tetrahydrofuran gegeben und das Reaktionsgemisch bei -30 °C gerührt.

Nach 20 h wird die Reaktion durch Zugabe von 10 ml ca. 1.3 M wäßriger HCl gestoppt und der Ansatz auf 0 °C gebracht. Nach Zugabe von 20 ml dest. Wasser und 30 ml Dichlormethan werden die Phasen bei Raumtemperatur getrennt und die wäßrige Phase drei Mal mit je 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und das Rohprodukt in 2 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Bestimmung von Umsatz und Enantiomerenüberschuss (*ee*) erfolgte gaschromatographisch und ergab bei vollständigem Umsatz einen *ee* von 95 %. Das Produkt aus einer 1,2-Addition wurde nicht gebildet.

Beispiel 29. Wie Beispiel 28 jedoch mit 2-Cyclohepten-1-on (95 % Reinheit) anstelle des 2-Cyclohexen-1-on führte bei 92 % Umsatz zu einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von 84 %. Das Produkt aus einer 1,2-Addition wurde nicht gebildet.

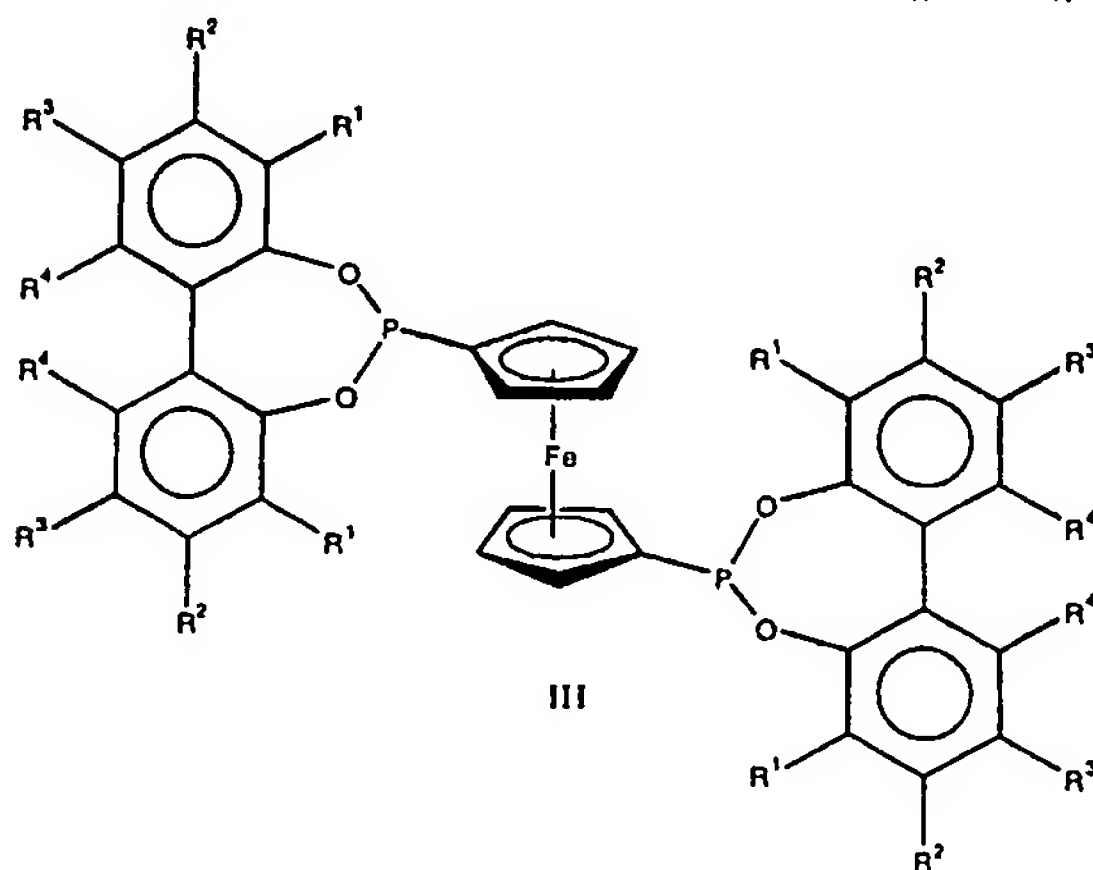
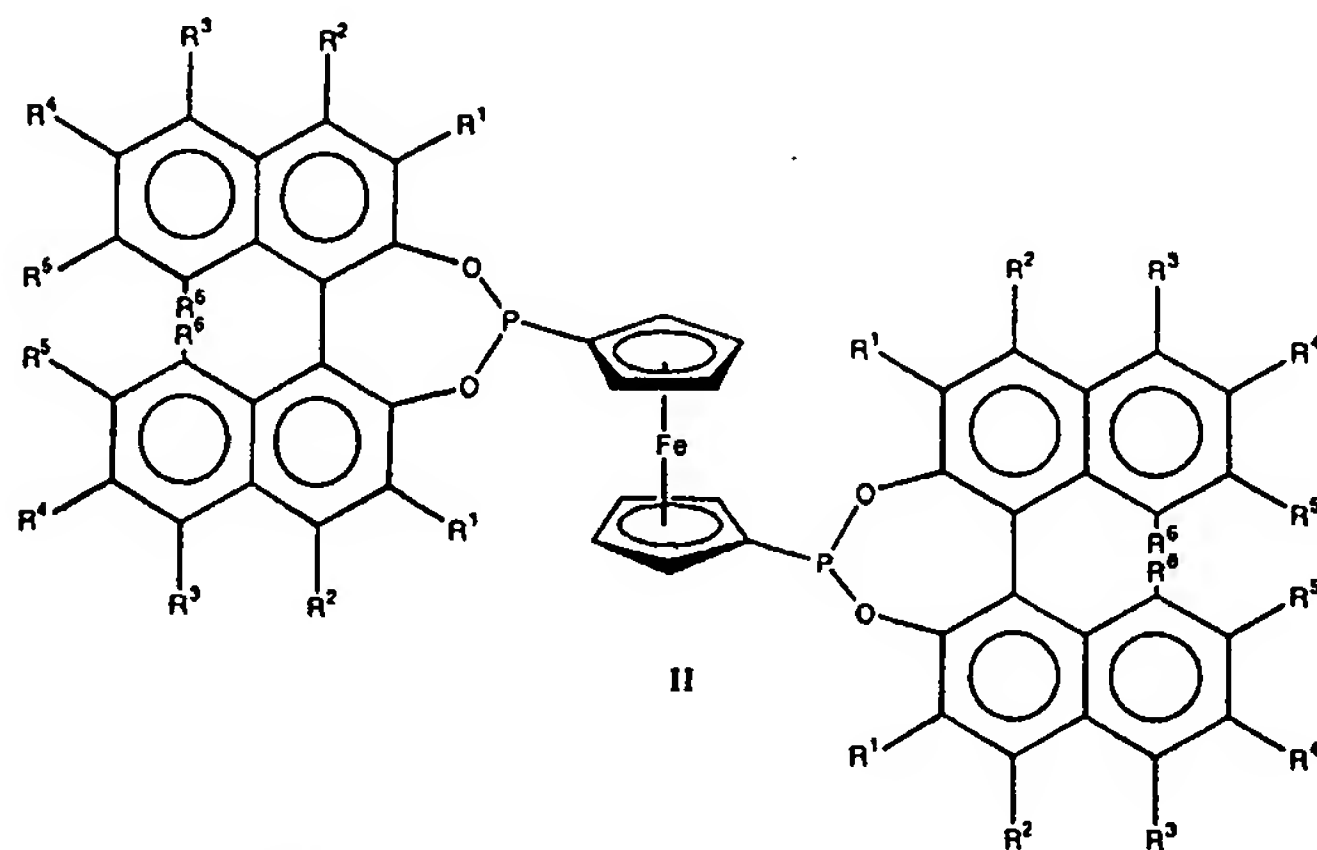
Patentansprüche

1. Chirale C_2 -symmetrische Diphosphonite mit Ferrocen als Rückgrat (backbone), dadurch gekennzeichnet, daß sie im P/O-Heterocyclus entweder chirale C_2 -symmetrische 1,2-Diole mit aliphatischem Grundgerüst oder axial chirale aromatische oder heteroaromatische Diole enthalten.
2. Diphosphonite nach Anspruch 1, die enantio- und diastereomerenrein sind.
3. Diphosphonite nach Anspruch 1 und 2, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel I entspricht, wobei R^1 einen gesättigten Kohlenwasserstoff, gegebenenfalls funktionalisiert, einen nichtaromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoff, gegebenenfalls funktionalisiert, eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe gegebenenfalls funktionalisiert, einen Ester ($-\text{CO}_2\text{R}$) oder ein Amid ($-\text{C}(\text{O})\text{NRR}'$) darstellt, in denen R und R' Substituenten repräsentieren, die Wasserstoff, gesättigte oder nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls funktionalisiert, oder aromatische Reste, gegebenenfalls funktionalisiert, sind.



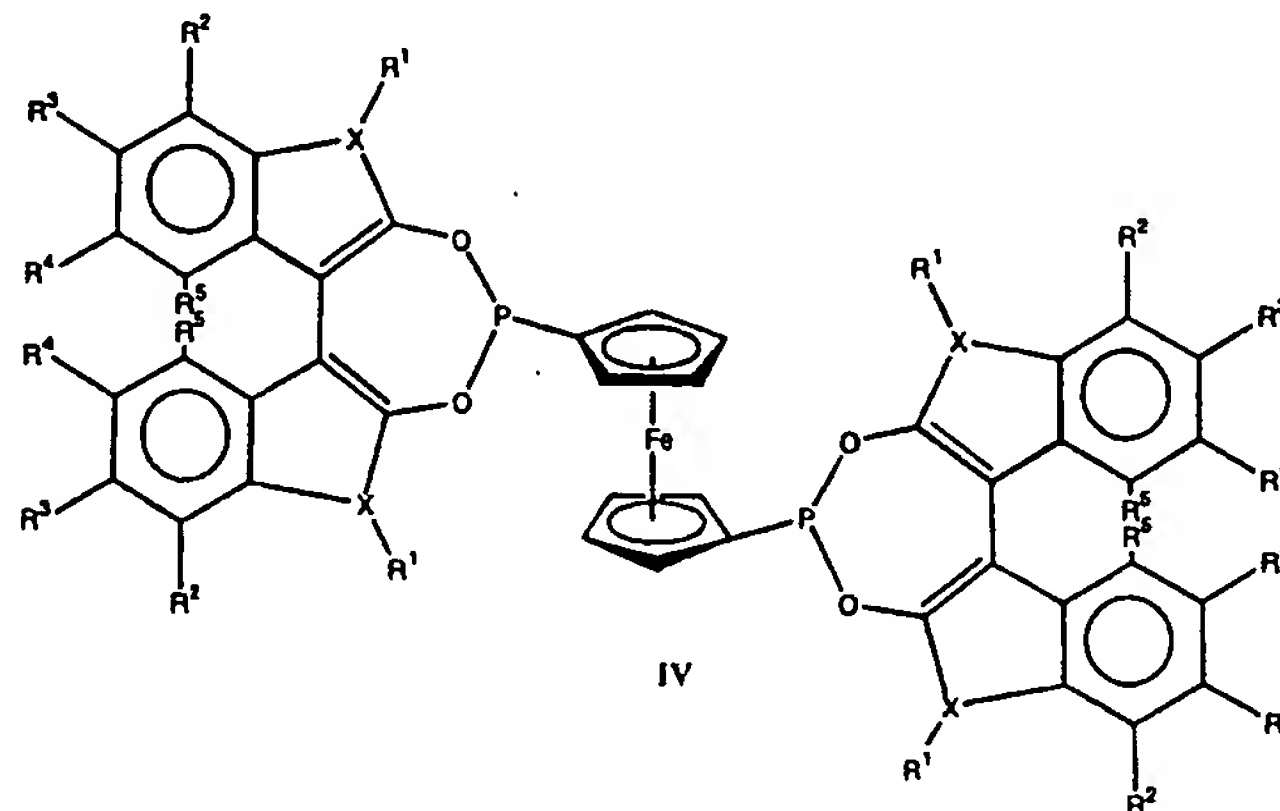
4. Diphosphonite nach Anspruch 3, wobei R^1 darstellt: Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, Carboxypropyl, Carboxy-*iso*-propyl, Carboxybutyl, Carboxy-*tert*-butyl, Carboxyneopentyl oder Carboxyphenyl.

5. Diphosphonite nach Anspruch 1 und 2, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel II oder III entspricht, mit Resten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 , die unabhängig voneinander nachfolgende Gruppen darstellen können: Wasserstoff (-H), gesättigte Kohlenwasserstoffe, die funktionalisiert und/oder verbrückend sein können, aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die funktionalisiert und/oder anelliert sein können, nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die funktionalisiert sein können, Silylgruppen, Halogene (-Cl, -Br, -F oder -I), Nitro- (-NO₂) oder Nitrilgruppen (-CN), außerdem Ester (-CO₂R), Amide (-C(O)NRR'), Amine (-NRR'), Ether (-OR), Sulfide (-SR) oder Selenide (-SeR) in denen R und R' Substituenten repräsentieren, die Wasserstoff, gesättigte oder nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls funktionalisiert, oder aromatische Reste, gegebenenfalls funktionalisiert, sind.

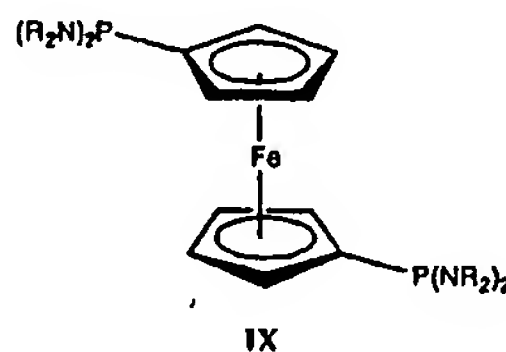


6. Diphosphonite nach Anspruch 5, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel II entspricht, mit $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$.
7. Diphosphonite nach Anspruch 5, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel II entspricht, wobei $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$ und einem Rest R^1 , der darstellen kann: Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, Phenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,5-Di-*tert*-butylphenyl, $-NO_2$, $-Br$, $-SiR_3$, $-C\equiv C-R$, $-C\equiv C-SiR_3$, $-CO_2R$ oder $-NR_2$, wobei R ein gesättigter Kohlenwasserstoff oder aromatischer Rest ist.
8. Diphosphonite nach Anspruch 5, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel III entspricht, mit $R^1 = R^2 = H$ und $R^3 + R^4 = -(CH_2)_4-$.
9. Diphosphonite nach Anspruch 5, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel III entspricht, wobei $R^2 = H$, $R^3 + R^4 = -(CH_2)_4-$ und einem Rest R^1 , der darstellen kann: Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *iso*-Propyl, *tert*-Butyl, Phenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,5-Di-*tert*-butylphenyl, $-NO_2$, $-SiR_3$, $-C\equiv C-R$, $-C\equiv C-SiR_3$, $-CO_2R$ oder $-NR_2$, wobei R ein gesättigter Kohlenwasserstoff oder aromatischer Rest ist.
10. Diphosphonite nach Anspruch 1 und 2, wobei deren Struktur der allgemeinen Formel IV entspricht, mit X = Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff und Resten R^1 (nur für X = N vorhanden), R^2 , R^3 , R^4 und R^5 , die unabhängig voneinander nachfolgende Gruppen darstellen können: Wasserstoff ($-H$), gesättigte Kohlenwasserstoffe, die funktionalisiert und/oder verbrückend sein können, aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die funktionalisiert und/oder anelliert sein können, nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die funktionalisiert sein können, Silylgruppen, Halogene ($-Cl$, $-Br$, $-F$ oder $-I$), Nitro- ($-NO_2$) oder Nitrilgruppen ($-CN$), außerdem Ester ($-CO_2R$), Amide ($-C(O)NRR'$), Amine ($-NRR'$), Ether ($-OR$), Sulfide ($-SR$) oder Selenide ($-SeR$), in denen R und R' Substituenten repräsentieren, die Wasserstoff,

gesättigte oder nichtaromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls funktionalisiert, oder aromatische Reste, gegebenenfalls funktionalisiert, sind.

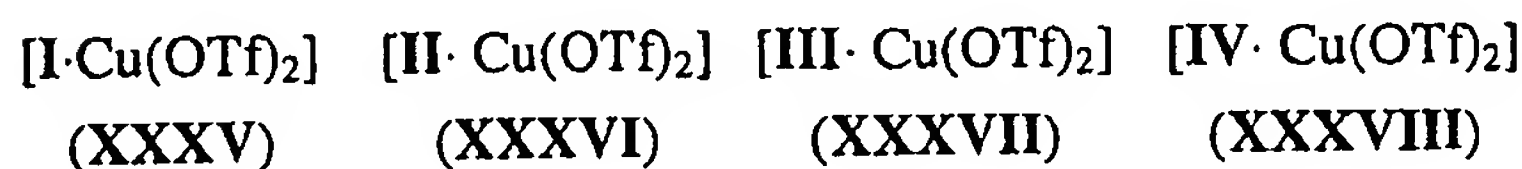
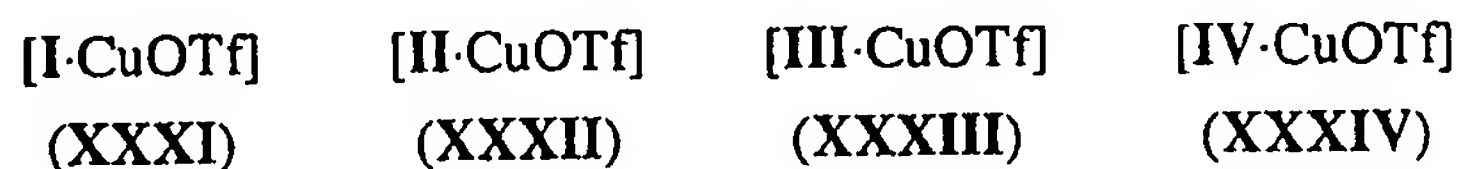
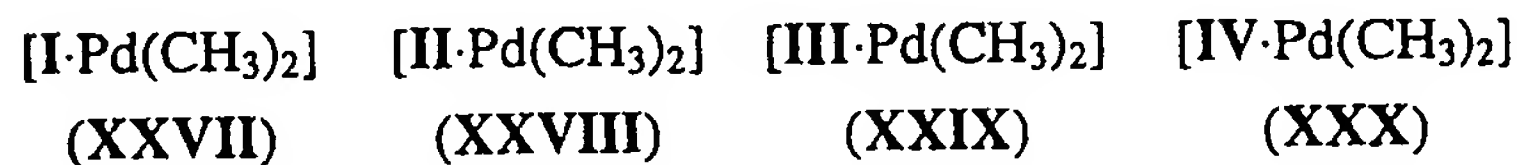
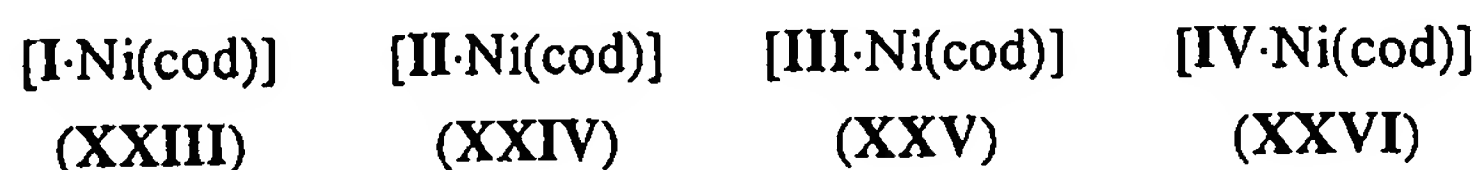
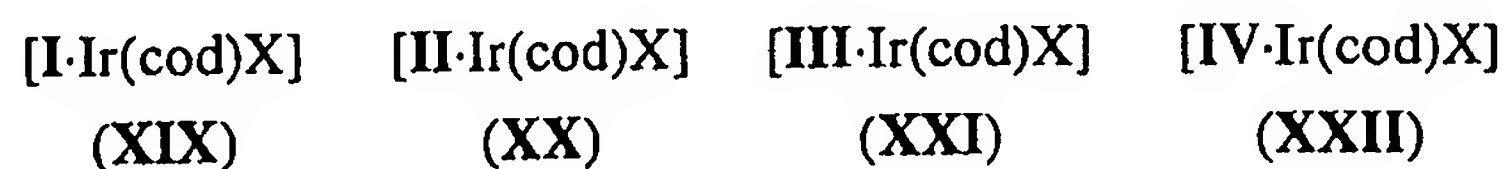
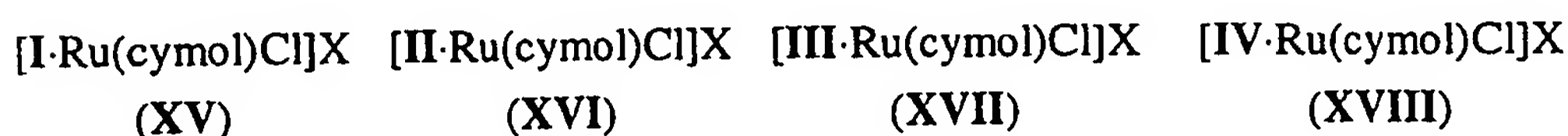
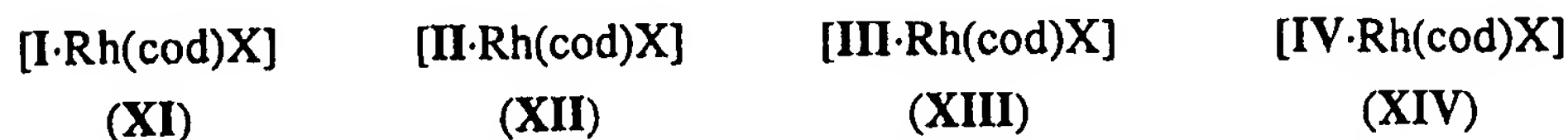


11. Verfahren zur Herstellung chiraler C_2 -symmetrischer Diphosphonite mit Ferrocen als Rückgrat nach Anspruch 1 bis 10, wobei 1,1'-Ferrocenylen-diphosphonigsäuretetraamide, deren Struktur der allgemeinen Formel IX entspricht, mit einem entsprechenden Diol umgesetzt werden.



12. Verfahren zur Herstellung chiraler C_2 -symmetrischer Diphosphonite mit Ferrocen als Rückgrat nach Anspruch 1 bis 10, wobei 1,1'-Bis(dichlorphosphino)ferrocen ohne Zusatz weiterer Reagentien oder Katalysatoren mit einem entsprechenden Diol umgesetzt wird.
13. Chirale Übergangsmetall-Komplexe bestehend aus einem Diphosphonit nach Anspruch 1 bis 10 und einem Übergangsmetall der Gruppen VIIb, VIII oder Ib des Periodensystems.
14. Übergangsmetallkomplexe nach Anspruch 13 der allgemeinen Formel XI bis XXXIV in denen X folgende Anionen darstellen kann: Tetrafluoroborat,

Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat(V) oder BAr_4^- , wobei Ar Phenyl oder 2,5-Bis(trifluormethyl)phenyl ist (in den Formeln XI bis XXXVIII steht cod für $\eta^2;\eta^2$ -1,5-Cyclooctadien und cymol für η^6 -1-*iso*-Propyl-4-methylbenzol).



15. Verwendung von chiralen Übergangsmetall-Komplexen nach Anspruch 13 und 14 zur enantioselektiven Hydrierung von Olefinen, Ketonen oder Iminen.

16. Verwendung nach Anspruch 15, wobei als Übergangsmetallverbindungen solche der allgemeinen Formel XI bis XXII verwendet werden, in denen X folgende Anionen darstellen kann: Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat(V) oder BAr_4^- , wobei Ar Phenyl oder 2,5-Bis(trifluormethyl)phenyl ist (in den Formeln XI bis XXII steht cod für $\eta^2;\eta^2$ -1,5-Cyclooctadien und cymol für η^6 -1-*iso*-Propyl-4-methylbenzol).

17. Verwendung von chiralen Übergangsmetall-Komplexen nach Anspruch 13 zur enantioselektiven Hydroborierung von Olefinen, wobei als Übergangsmetallverbindungen solche der allgemeinen Formel **XI** bis **XIV** und **XIX** bis **XXII** verwendet werden.
18. Verwendung von chiralen Übergangsmetall-Komplexen nach Anspruch 13 zur enantioselektiven 1,4-Addition an aktivierte Olefine (z.B. α,β -ungesättigte Ketone), wobei als Übergangsmetallverbindungen solche der allgemeinen Formel **XXXI** bis **XXXVIII** verwendet werden.
19. Verwendung nach Anspruch 18, wobei als aktivierte Olefine α,β -ungesättigte Ketone eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL/EP 99/06153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F17/02 B01J31/22 B01J31/18 C07C67/303 C07C209/10
C07C213/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	ERIC OOSTEROM, G. ET AL: "Catalysis in the core of a carbosilane dendrimer" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1999), (12), 1119-1120, XP002121419 the whole document ---	1-4
P,X	US 5 817 850 A (PASTOR, STEPHEN D. ET AL) 6 October 1998 (1998-10-06) the whole document ---	1-19
P,X	REETZ, MANFRED T. ET AL: "Diphosphonites as highly efficient ligands for enantioselective rhodium-catalyzed hydrogenation" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1998), (19), 2077-2078, XP002121420 the whole document ---	1-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 1999

Date of mailing of the international search report

17/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL/EP 99/06153

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NIFANT'EV, I. E. ET AL: "Ferrocenylene diphosphonites as ligands in the synthesis of oligonuclear heterometallic complexes" ZH. OBSHCH. KHIM. (1995), 65(5), 756-60 , XP002121421 the whole document ---	1-4
X	BURK, MARK J. ET AL: "New chiral 1,1'-bis(phospholano)ferrocene ligands for asymmetric catalysis" TETRAHEDRON LETT. (1994), 35(50), 9363-6 , XP002121422 the whole document ---	1-19
X	US 5 171 892 A (BURK, MARK J.) 15 December 1992 (1992-12-15) the whole document -----	1-4, 13-19

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC/EP 99/06153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5817850 A	06-10-1998	NONE	
US 5171892 A	15-12-1992	AT 153667 T	15-06-1997
		DE 69220061 D	03-07-1997
		DE 69220061 T	11-09-1997
		EP 0592552 A	20-04-1994
		ES 2103953 T	01-10-1997
		HK 1001060 A	22-05-1998
		JP 6508848 T	06-10-1994
		WO 9301199 A	21-01-1993
		US 5386061 A	31-01-1995
		US 5565593 A	15-10-1996
		US 5559267 A	24-09-1996
		US 5596114 A	21-01-1997
		US 5532395 A	02-07-1996
		US 5329015 A	12-07-1994

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 99/06153

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F17/02 B01J31/22 B01J31/18 C07C67/303 C07C209/10
C07C213/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	ERIC OOSTEROM, G. ET AL: "Catalysis in the core of a carbosilane dendrimer" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1999), (12), 1119-1120, XP002121419 das ganze Dokument ---	1-4
P, X	US 5 817 850 A (PASTOR, STEPHEN D. ET AL) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) das ganze Dokument ---	1-19
P, X	REETZ, MANFRED T. ET AL: "Diphosphonites as highly efficient ligands for enantioselective rhodium-catalyzed hydrogenation" CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE) (1998), (19), 2077-2078, XP002121420 das ganze Dokument ---	1-19
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

3. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PL./EP 99/06153

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	NIFANT'EV, I. E. ET AL: "Ferrocenylene diphosphonites as ligands in the synthesis of oligonuclear heterometallic complexes" ZH. OBSHCH. KHIM. (1995), 65(5), 756-60 , XP002121421 das ganze Dokument ---	1-4
X	BURK, MARK J. ET AL: "New chiral 1,1'-bis(phospholano)ferrocene ligands for asymmetric catalysis" TETRAHEDRON LETT. (1994), 35(50), 9363-6 , XP002121422 das ganze Dokument ---	1-19
X	US 5 171 892 A (BURK, MARK J.) 15. Dezember 1992 (1992-12-15) das ganze Dokument -----	1-4, 13-19

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung n. die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 99/06153

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5817850	A	06-10-1998	KEINE		
US 5171892	A	15-12-1992	AT	153667 T	15-06-1997
			DE	69220061 D	03-07-1997
			DE	69220061 T	11-09-1997
			EP	0592552 A	20-04-1994
			ES	2103953 T	01-10-1997
			HK	1001060 A	22-05-1998
			JP	6508848 T	06-10-1994
			WO	9301199 A	21-01-1993
			US	5386061 A	31-01-1995
			US	5565593 A	15-10-1996
			US	5559267 A	24-09-1996
			US	5596114 A	21-01-1997
			US	5532395 A	02-07-1996
			US	5329015 A	12-07-1994